



**SKRIPSI**

**KAJIAN GEOKIMIA ORGANIK FRAKSI  
NAFTA DAN *LIGHT OIL* PRODUK PENCAIRAN  
BATUBARA BITUMINUS, SUMATERA SELATAN**

**SETIYA ANGGREAWAN  
NRP. 1408 100 040**

**DOSEN PEMBIMBING  
Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc**

**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2014**



**SKRIPSI**

**ORGANIC GEOCHEMISTRY OF NAPHTHA AND  
LIGHT OIL FRAKTION FROM COAL LIQUEFACTION  
PRODUCT OF BITUMINOUS COAL,  
SOUTH SUMATERA**

**SETIYA ANGGREAWAN  
NRP. 1408 100 040**

**SUPERVISOR  
Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc**

**CHEMISTRY DEPARTMENT  
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2014**

**KAJIAN GEOKIMIA ORGANIK FRAKSI NAFTA DAN  
*LIGHT OIL* PRODUK PENCAIRAN  
BATUBARABITUMINUS, SUMATERA SELATAN**

**SKRIPSI**

Disusun Oleh :

**SETIYA ANGGREAWAN**

**NRP. 1408 100 040**

Surabaya, 11 Juli 2014

Menyetujui,  
Dosen Pembimbing



**Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M. Sc.**

**NIP. 19590215 198701 1 001**

Mengetahui,  
Ketua Jurusan Kimia



**Hamzah Fansuri, Ph.D.**

**NIP. 19691017 199412 1 001**

# **KAJIAN GEOKIMIA ORGANIK FRAKSI NAFTA DAN *LIGHT OIL* PRODUK PENCAIRAN BATUBARA BITUMINUS, SUMATERA SELATAN**

**Nama Mahasiswa** : Setiya Anggreawan  
**NRP** : 1408100040  
**Jurusan** : Kimia FMIPA-ITS  
**Pembimbing** : Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc

## **Abstrak**

Pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan dengan nilai kalor sebesar 6400.58 Kkal/Kg dilakukan menggunakan metode NEDOL dalam autoclave 1L pada tekanan 12 MPa dan temperatur 450 °C selama 60 menit. Proses pencairan batubara menghasilkan produk cair yang meliputi fraksi nafta, *light oil*, *middle oil* dan *heavy oil* sebesar 63.85 gram (85.14%) serta produk gas yang meliputi CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sebesar 11.09 gram (14.79%w/w). Fraksi *light oil* difraksinasi menggunakan kromatografi kolom *silica gel* dengan eluen *n*-hexan, *n*-hexan:DCM (9:1 v/v) dan metanol secara berturut-turut menghasilkan fraksi alifatik, aromatik dan polar. Analisa fraksi nafta produk pencairan batubara Bituminus Sumatera Selatan menggunakan KG-SM menyimpulkan bahwa komposisinya terdiri atas senyawa *n*-alkana (C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>), alkil sikloheksana (C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>), metil alkilsikloheksana (C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>), transkadinan, alkil benzena (C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>), metil alkilbenzena (C<sub>10</sub>-C<sub>11</sub>), dimetil-etilbenzena dan naftalena. Fraksi *light oil* terdiri dari senyawa *n*-alkana (C<sub>10</sub>-C<sub>23</sub>), alkil sikloheksana (C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub>), metil-pentilsikloheksana dan transkadinan serta fraksi aromatik yang mengandung senyawa metil-naftalena, etil-naftalena, dimetil-naftalena dan etil-fenantrena. Senyawa-senyawa yang dihasilkan tersebut memberikan gambaran bahwa fraksi nafta batubara Bituminus Sumatera Selatan mempunyai potensi untuk dijadikan sebagai

bahan bakar alternatif pengganti kerosin dan fraksi *light oil* batubara Bituminus Sumatera Selatan mempunyai potensi untuk dijadikan sebagai bahan bakar pengganti solar. Senyawa-senyawa yang terkandung dalam setiap fraksi minyak produk pencairan selanjutnya dikorelasikan dengan senyawa biomarka batubara untuk mengetahui asal-usul senyawa.

**Kata kunci :** *Pencairan batubara, batubara Bituminus, PT. Tambang Bukit Asam, Sumatera Selatan, bahan bakar, pencairan NEDOL, biomarka minyak.*



# ORGANIC GEOCHEMISTRY OF NAPHTHA AND LIGHT OIL FRACTION FROM COAL LIQUEFACTION PRODUCT OF BITUMINUS COAL, SOUTH SUMATERA

Student's Name : Setiya Anggreawan  
NRP : 1408100040  
Department : Chemistry, Faculty of Mathematics  
and Natural Sciences - ITS  
Supervisor : Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M. Sc.

## Abstract

Coal liquefaction process of Bituminus coal, South Sumatera, which has a caloric value about 6400.58 Kcal/Kg was performed by NEDOL's method in 1 liter's autoclave at a pressure of 12 MPa and a temperature of 450 °C for 60 minutes. In the liquefaction process, liquid product of 63.85 grams (85.14%), which consists of the fraction of naphtha, light oil, middle oil and heavy oil and gas products which include CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> of 11.09 grams (14.79% w/w) has been obtained. Light oil fraction was separated by silica gel chromatography using *n*-hexan, *n*-hexan:DCM (9:1 v/v) and methanol as eluents respectively, to separate aliphatic, aromatic and polar fractions. Composition of naphtha fraction are *n*-alkane (C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>), alkyl sikloalkane (C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>), methyl alkylsikloalkane (C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>), transkadinane, alkyl benzene (C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>), methyl alkylbenzene (C<sub>10</sub>-C<sub>11</sub>), dimethyl-ethyl-benzene (C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>) and naphthalene. In light oil fraction are *n*-alkane (C<sub>10</sub>-C<sub>23</sub>), alkyl sikloalkane (C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub>), methyl-penthyll-sikloalkane, transkadinane, methyl-naphthalene, ethyl-naphthalene, dimethyl-naphthalene and methyl fenantrene.

Composition of those fractions indicate that material organic of naphtha and light oil fractions potential to be kerosene and solar respectively. Those compounds of each fraction are correlated with biomarker compounds of Bituminus coal to know precursor compounds.

**Keywords:** *Coal liquefaction, Bituminus coal, PT. Tambang Bukit Asam, Sumatera Selatan, fuel, NEDOL liquefaction, biomarker compounds of fuel.*

## KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyusun dan menyelesaikan tugasakhir ini yang berjudul “**KAJIAN GEOKIMIA ORGANIK FRAKSI NAFTA DAN *LIGHT OIL* PRODUK PENCAIRAN BATUBARA BITUMINUS, SUMATERA SELATAN**”.

Selesainya Tugas Akhir ini tak lepas dari bantuan berbagai pihak yang telah tulus ikhlas memberikan tenaga dan pemikiran kepada penulis.

Pada kesempatan ini penulis menyampaikan terimakasih kepada :

1. Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc selaku dosen pembimbing, yang telah membimbing dan mendidik saya selama proses penulisan naskah tugas akhir dan masa perkuliahan dengan memberikan ilmu, saran dan nasehat serta memberikan didikan mental yang kuat.
2. Hamzah Fansuri, M.Si, Ph.D selaku dosen wali serta ketua jurusan Kimia yang telah memberikan ilmu, motivasi dan kelancaran administrasi selama proses Tugas Akhir.
4. Yulfi Zetra, MS dan Agus Wahyudi, MS selaku dosen tim Lab Geokimia Molekular yang telah banyak memberikan ilmu, saran dan motivasi selama masa perkuliahan serta proses penulisan naskah tugas akhir ini.
5. Ayah, ibu, dan kakak atas doa, kasih sayang dan selalu menjadi motivasi serta kekuatan yang tak terhingga bagi penulis.
6. Sahabat seperjuangan (Ali Budiardjo, Anggi Syahbana, Nurita Ulfaniyah, Nurvita Maharani, Yogi Pratomo) atas kebersamaan dalam suka duka dan semangat, motivasi, dukungan serta waktu yang dilewati bersama.



10. Teman-teman C-26 yang selama lima tahun ini selalu memberikan inspirasi dan berbagi ilmu serta semangat dan motivasi untuk pantang menyerah.
11. Semua pihak yang secara langsung maupun tidak langsung telah membantu penulis menyelesaikan tugas akhir ini.

Penulis menyadari bahwa penulisan naskah ini masih sangat jauh dari sempurna. Oleh karena itu saran dan kritik sangat dibutuhkan penulis untuk dapat meningkatkan kualitas dan perbaikan lebih lanjut. Akhir kata, penulis berharap naskah ini dapat bermanfaat bagi pembaca.

Surabaya, Juli 2014

Penulis

## DAFTAR ISI

<b>LEMBAR PENGESAHAN</b>	iv
<b>ABSTRAK</b>	v
<b>ABSTRACT</b>	vii
<b>KATA PENGANTAR</b>	ix
<b>DAFTAR ISI</b>	xi
<b>DAFTAR GAMBAR</b>	xiv
<b>DAFTAR TABEL</b>	xxi
<b>DAFTAR LAMPIRAN</b>	xxii
 <b>BAB I PENDAHULUAN</b>	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Permasalahan	3
1.3 Tujuan Penelitian	4
 <b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b>	
2.1 Batubara	5
2.1.1 Proses Pembentukan Batubara	6
2.1.2 Tingkatan Batubara	8
2.2 Batubara PT. Bukit Asam, Sumatera Selatan	13
2.3 Potensi Batubara	14
2.4 Teknologi Pencairan Batubara	16
2.5 Biomarka Batubara	22
2.6 Analisa Biomarka Batubara	25
2.6.1 Ekstraksi Cair-cair	25
2.6.2 Kromatografi Kolom	26
2.6.3 Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (KG-SM)	26
 <b>BAB III METODOLOGI</b>	
3.1 Alat dan Bahan	29
3.1.1 Alat	29
3.1.2 Bahan	29
3.2 Prosedur Kerja	29

3.2.1 Persiapan Alat dan Bahan	29
3.2.2 Pencairan Batubara Bituminus, Sumatera Selatan	30
3.2.3 Fraksinasi Minyak <i>Light Oil</i> Produk Pencairan Batubara Bituminus	30
3.2.4 Analisa Senyawa dengan KG-SM	31
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN</b>	
4.1 Pencairan Batubara Bituminus, Sumatera Selatan	33
4.2 Fraksinasi Minyak <i>Light Oil</i> Produk Pencairan Batubara Bituminus, Sumatera Selatan	39
4.3. Pemisahan minyak Netral Fraksi <i>Light Oil</i> Produk Pencairan Batubara Bituminus, Sumatera Selatan	40
4.4 Identifikasi SEnyawa Penyusun Produk Hasil Pencairan Batubara	40
4.4.1 Komposisi Senyawa Hidrokarbon Fraksi Minyak Nafta Batubara Bituminus	41
<i>Senyawa n-alkana</i>	43
<i>Senyawa Alkil Sikloheksana</i>	49
<i>Senyawa Seskuiterpena</i>	56
<i>Senyawa Alkil Benzena</i>	59
<i>Senyawa NAftalena</i>	66
4.4.2 Komposisi Senyawa Hidrokarbon Fraksi Alifatik Minyak <i>Light Oil</i> Batubara Bituminus	69
<i>Senyawa n-alkana</i>	69
<i>Senyawa Alkil Sikloheksana</i>	75
<i>Senyawa Seskuiterpena</i>	80
4.4.3 Komposisi Senyawa Hidrokarbon Fraksi Aromatik Minyak <i>Light Oil</i> Batubara Bituminus	82
<i>Senyawa Naftalena</i>	82
<i>Senyawa Fenantrena</i>	89
4.5 Korelasi antara Produk Pencairan dengan Biomarka Batubara Bituminus, Sumatera Selatan	92

**BAB V KESIMPULAN**

5.1 Kesimpulan

97

5.2 Saran

98

**DAFTAR PUSTAKA**

99

**LAMPIRAN**

105

**BIODATA PENULIS**

119



## DAFTAR GAMBAR

GAMBAR	JUDULGAMBAR	HALAMAN
2.1	Struktur kimia batubara	6
2.2a	Batubara lignit	9
2.2b	Batubara sub-bituminus	10
2.2c	Batubara bituminus	11
2.2d	Batubara antrasit	12
2.3	Peta geologi PT. Penambangan Bukit Asam, Sumatera Selatan	13
2.4	Proses pelarutan batubara	18
2.5	Proses pemutusan ikatan molekul batubara	19
2.6	Struktur produk pencairan batubara	20
2.7	Proses pencairan batubara menjadi bahan bakar cair sintetik berdasarkan metode NEDOL	21
2.8	Alat KG-SM	27
4.1	Kromatogram total minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Program temperatur oven 50 °C (ditahan 5 menit), 50-300 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit.	42
4.2	Fragmentogram $m/z$ 57 senyawa <i>n</i> -alkan fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Program temperatur oven 50 °C (ditahan 5 menit), 50-300 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit.	44
4.3	Spektrum massa puncak C <sub>9</sub> senyawa <i>n</i> -alkana fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan.	45

4.4	Spektrum massa puncak $C_{11}$ senyawa <i>n</i> -alkana fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan.	47
4.5	Spektrum massa puncak $C_{13}$ senyawa <i>n</i> -alkana fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan.	48
4.6	Pola fragmentasi <i>n</i> -alkana	49
4.7	Mekanisme Reaksi <i>thermocracking</i> <i>n</i> -alkana rantai panjang	50
4.8	Reaksi pembentukan <i>n</i> -alkana dari reduksi asam lemak	50
4.9	Fragmentogram $m/z$ 83 senyawa alkil sikloheksana fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Program temperatur oven 50 °C (ditahan 5 menit), 50-300 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit.	52
4.10	Pola fragmentasi pada alkil sikloheksana	53
4.11	Spektrum massa puncak $C_{10}$ senyawa alkil sikloheksana fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan	53
4.12	Spektrum massa puncak $C_{11}$ senyawa alkil sikloheksana fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan	54
4.13	Spektrum massa puncak $C_{10}$ senyawa alkil sikloheksana fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan	55
4.14	Spektrum massa puncak $C_{12}$ senyawa alkil sikloheksana fraksi minyak nafta	56

produk pencairan batubara Bituminus,  
Sumatera Selatan

- |      |   |    |
|------|---|----|
| 4.15 | Fragmentogram $m/z$ 109 senyawa seskuiterpena fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Program temperatur oven 50 °C (ditahan 5 menit), 50-300 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit. | 57 |
| 4.16 | Spektrum massa senyawa seskuiterpena fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan  | 58 |
| 4.17 | Fragmentogram $m/z$ 91 senyawa alkil benzena fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Program temperatur oven 50 °C (ditahan 5 menit), 50-300 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit.  | 60 |
| 4.18 | Pola fragmentasi senyawa alkil benzena  | 59 |
| 4.19 | Spektrum massa puncak $C_8$ senyawa alkil benzena fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan   | 61 |
| 4.20 | Spektrum massa puncak $C_{10}$ senyawa alkil benzena fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan  | 61 |
| 4.21 | Spektrum massa puncak $C_{10}$ turunan senyawa alkil benzena fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan  | 63 |
| 4.22 | Spektrum massa puncak $C_{10}$ turunan senyawa alkil benzena fraksi minyak nafta produk pencairan batubara  | 64 |



# Bituminus, Sumatera Selatan

4.23	Fragmentogram $m/z$ 128 senyawa naftalena fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Program temperatur oven 50 °C (ditahan 5 menit), 50-300 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit.	66
4.24	Spektrum massa senyawa naftalena fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan	67
4.25	Fragmentasi Senyawa naftalena	68
4.26	Kromatogram total fraksi hidrokarbon alifatik minyak <i>light oil</i> produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Program temperatur oven 50 °C (ditahan 5 menit), 50-290 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit.	70
4.27	Fragmentogram $m/z$ 57 senyawa <i>n</i> -alkan fraksi alifatik minyak <i>light oil</i> produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Program temperatur oven 50 °C (ditahan 5 menit), 50-300 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit.	71
4.28	Spektrum massa puncak C <sub>12</sub> senyawa <i>n</i> -alkana fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan.	72
4.29	Spektrum massa puncak C <sub>17</sub> senyawa <i>n</i> -alkana fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan	72
4.30	Spektrum massa puncak C <sub>22</sub> senyawa <i>n</i> -	73



alkana fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan

4.31

Fragmentogram  $m/z$  83 senyawa alkil sikloheksana fraksi alifatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Program temperatur oven 50 °C (ditahan 5 menit), 50-300 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit. Spektrum massa senyawa naftalen  $C_{10}H_8$  produk *light oil*

76

4.32

Spektrum massa puncak  $C_{11}$  senyawa alkil sikloheksana fraksi alifatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan

77

4.33

Spektrum massa puncak  $C_{13}$  senyawa alkil sikloheksana fraksi alifatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan

77

4.34

Spektrum massa senyawa turunan alkil sikloheksana fraksi alifatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan

79

4.35

Fragmentogram  $m/z$  109 senyawa seskuiterpena fraksi alifatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Program temperatur oven 50 °C (ditahan 5 menit), 50-300 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit.

81

4.36

Spektrum massa senyawa seskuiterpena fraksi alifatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan

81

4.37	Kromatogram total fraksi hidrokarbon aromatik minyak <i>light oil</i> produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Program temperatur oven 50 °C (ditahan 5 menit), 50-290 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit.	83
4.38	Fragmentogram $m/z$ 128 senyawa naftalena fraksi aromatik minyak <i>light oil</i> produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Program temperatur oven 50 °C (ditahan 5 menit), 50-300 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit.	84
4.39	Spektrum massa senyawa turunan naftalena fraksi aromatik minyak <i>light oil</i> produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan	85
4.40	Spektrum massa senyawa turunan naftalena fraksi aromatik minyak <i>light oil</i> produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan	86
4.41	Spektrum massa senyawa turunan naftalena fraksi aromatik minyak <i>light oil</i> produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan	86
4.42	Fragmentasi Senyawa metil naftalena	87
4.43	Fragmentasi Senyawa etil naftalena	88
4.44	Fragmentasi Senyawa metil naftalena	88
4.45	Fragmentogram $m/z$ 192 senyawa fenantrena fraksi aromatik minyak <i>light oil</i> produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Program temperatur oven 50 °C (ditahan 5	90

menit), 50-300 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit.

4.46

Spektrum massa senyawa fenantrena fraksi aromatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan

90

## DAFTAR TABEL

TABEL	JUDULTABEL	HALAMAN
2.1	Klasifikasi batubara berdasarkan ASTM <i>Coal Rank</i>	12
2.2	Jumlah cadangan batubara di Indonesia tahun 2012	15
2.3	Komposisi senyawa <i>n</i> -alkana yang terkandung dalam formula bahan bakar minyak	25
2.4	Ion karakteristik dari senyawa biomarka	27
4.1	Data hasil analisa proksimat batubara Bituminus Sumatera Selatan	33
4.2	Komposisi umpan ( <i>feed</i> ) pada pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan	35
4.3	Produk total pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan	36
4.4	Hasil distilasi produk cair pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan	37
4.5	Produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan	39



## DAFTAR LAMPIRAN

JUDUL LAMPIRAN	HALAMAN
Diagram Skematik Penelitian	105
Perhitungan Produk Pencairan Batubara Bituminus, Sumatera Selatan	109

# **BAB I**

## **PENDAHULUAN**

### **1.1 Latar Belakang**

Peningkatan aktivitas transportasi dan industri di Indonesia menyebabkan kenaikan permintaan kebutuhan bahan bakar minyak (BBM). BBM merupakan jenis bahan bakar pokok yang dominan digunakan sebagai penggerak kendaraan bermotor dan mesin pabrik. Kegiatan eksplorasi minyak bumi terus dilakukan sebagai upaya untuk memenuhi kebutuhan energi nasional. Peningkatan permintaan pasar terhadap BBM yang tidak sebanding dengan jumlah produksi minyak bumi dapat menyebabkan terjadinya krisis energi nasional. Hal ini menuntut adanya inovasi baru bahan bakar alternatif untuk menggantikan fungsi minyak bumi sebagai sumber energi yang tidak dapat diperbaharui. Krisis energi di Indonesia telah terjadi sejak tahun 2004, yakni kesenjangan negatif antara jumlah konsumsi bahan bakar nasional dengan jumlah produksi minyak bumi mencapai 5.3 juta ton (banyaknya produksi minyak mentah sebesar 55.2 juta ton sedangkan angka konsumsi bahan bakar mencapai 60.5 juta ton). Angka kesenjangan ini mencapai 18.8 juta ton pada tahun 2011 (Boediono, 2007; Dudley, 2012). Data lain menyebutkan bahwa potensi sumber daya minyak bumi pada tahun 2011 di Indonesia mencapai 56.6 miliar barel dengan cadangan dan produksi sebesar 7.99 dan 0.346 miliar barel. Jika dilakukan perhitungan rasio antara cadangan dengan tingkat produksi per tahun, maka diperkirakan bahwa minyak bumi akan habis dalam jangka waktu 23 tahun dengan asumsi tingkat produksi tetap (Girianna, 2012).

Salah satu energi alternatif yang dapat dieksplorasi sebagai pengganti minyak bumi adalah batubara. Ketersediaan batubara sebagai salah satu sumber energi sangat melimpah, jumlahnya mencapai dua kali lebih besar dibandingkan dengan minyak bumi. Jumlah ketersediaan batubara di Indonesia sebesar 104.8 miliar ton dengan cadangan sebesar 20.98 miliar ton (Girianna, 2012).

Pemanfaatan batubara sebagai bahan bakar masih terbatas dalam bentuk padatan seperti yang ditemukan dalam skala rumah tangga dan industri. Problem utama penggunaan padatan batubara adalah tidak sesuai jika digunakan sebagai bahan bakar kendaraan bermotor karena kendaraan bermotor menggunakan bahan bakar dalam bentuk cair. Salah satu ide inovasi penelitian di bidang energi yaitu konversi batubara menjadi batubara cair sebagai bahan bakar pengganti minyak bumi melalui proses pencairan (*coal liquefaction*) (Wicks, 2005).

Teknologi pencairan batubara sebagai bahan bakar alternatif sebenarnya telah dikembangkan sejak tahun 1900. Jerman mengawali pengembangan produksi bahan bakar sintesis berbasis batubara menggunakan metode sintesis Fischer-Tropsch pada tahun 1900 dan menggunakan metode Bergius pada tahun 1930 (Tanaka, 1999). Penelitian pencairan batubara dikembangkan oleh Jepang menggunakan metode NEDOL yang diuji coba pada tahun 1996 dan operasi penelitian berlangsung dari Maret 1997 hingga September 1998 (Hirano, 2000). Dasar penelitian dan pengembangan produk bahan bakar sintesis berbasis batubara dikembangkan atas dasar bahwa dalam produk hasil pencairan batubara ditemukan kandungan senyawa hidrokarbon alifatik yang memiliki kesamaan dengan hidrokarbon alifatik yang ditemukan di dalam sampel minyak bumi (Herod dkk., 1995).

Sumatera Selatan merupakan daerah yang memiliki cekungan dengan sumberdaya batubara potensial. Kegiatan eksplorasi batubara terbesar di cekungan Sumatera Selatan dilakukan oleh PT. Tambang Batubara Bukit Asam yang mampu menghasilkan 7 juta ton per tahun. Cekungan batubara tersebut terbentuk sejak zaman Paleogen awal hingga Miosen tengah dalam formasi Muara Enim. Berdasarkan karakteristik petrografik, batubara Sumatera Selatan secara umum didominasi oleh komponen organik yang berasal dari sel dinding ataupun serat-serat kayu dari tumbuhan (*maceral vitrinit*) sebesar 61.2%. Karakteristik lain dari batubara Sumatera Selatan memiliki



kandungan sulfat yang rendah yaitu 1.8% dan tidak mengandung karbonat. Kandungan karbon dalam batubara PT. Tambang Batubara Bukit Asam, Sumatera Selatan berkisar antara 75.5 dan 96.8 %wt, dengan indeks derajat kematangan batubara (*vitrinite reflectance*) sebesar 0.33% (Belkin dkk., 2009).

Informasi karakteristik batubara sangat diperlukan sebagai data acuan untuk mempertimbangkan apakah suatu sampel batubara lebih menguntungkan dikonversi menjadi batubara cair. Karakteristik batubara tersebut dapat diperoleh melalui kajian biomarka. Senyawa-senyawa biomarka dari sampel batubara akan memberikan informasi mengenai senyawa awal pembentuk (prekursor), tingkat kematangan batubara dan lingkungan pengendapan. Kekhasan suatu batubara akan menggambarkan jenis hidrokarbon yang akan dihasilkan apabila batubara tersebut dicairkan. Senyawa hidrokarbon seperti *n*-alkana (hidrokarbon alifatik), seskuiterpenoid (seperti kadalen), etil keton dan asam *n*-oktadenoat yang terkandung pada sampel batubara setelah dicairkan berpotensi menghasilkan bahan baku bahan bakar cair *substituen* minyak bumi (Peterson dan Nytoft, 2006).

## 1.2 Permasalahan

Permasalahan dalam penelitian ini adalah apakah senyawa-senyawa hidrokarbon yang dihasilkan dalam fraksi nafta dan *light oil* sebagai produk pencairan batubara memiliki karakter yang sama dengan komposisi senyawa yang terkandung dalam bahan bakar yang didistilasi dari minyak mentah. Dan, apakah komposisi produk pencairan mempunyai kaitan dengan senyawa biomarka batubara yang dicairkan.



### 1.3 Tujuan

Pada proses pencairan batubara Bituminus dari Sumatera Selatan dihasilkan empat fraksi minyak yaitu nafta, *light oil*, *middle oil* dan *heavy oil*. Penelitian ini bertujuan untuk:

1. Menganalisa komponen senyawa penyusun fraksi nafta dan *light oil* pada produk hasil pencairan batubara Bituminus dari Sumatera Selatan
2. Mengetahui potensi produk hasil pencairan sebagai bahan bakar minyak untuk memenuhi kebutuhan energi nasional ditinjau berdasarkan hubungan antara komposisi hidrokarbon fraksi nafta dan *light oil* dengan senyawa biomarkanya
3. Mencari hubungan kemiripan komponen fraksi minyak nafta dan *light oil* produk hasil pencairan batubara Bituminus dari Sumatera Selatan dengan komponen hasil fraksi minyak bumi secara umum

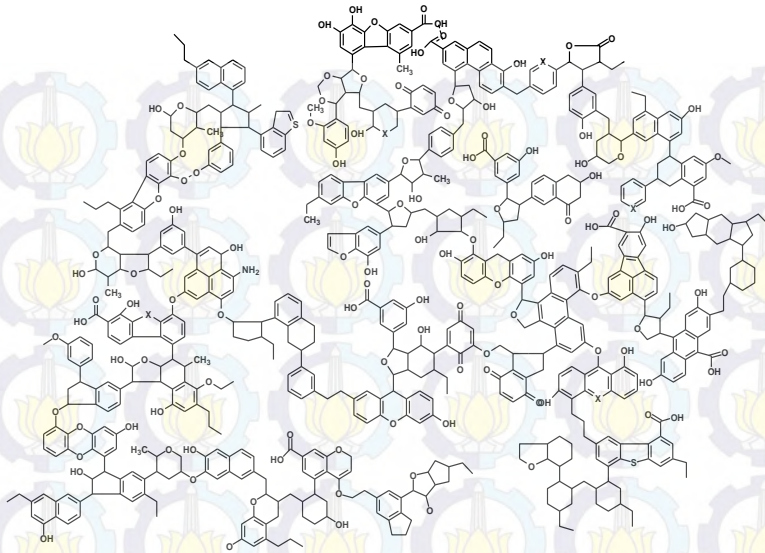
## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1 Batubara**

Batubara merupakan salah satu sumber energi fosil yang terbentuk dari senyawa-senyawa organik hasil sedimentasi makhluk hidup seperti tumbuhan, bakteri, spora, dan makhluk hidup lainnya selama berjuta-juta tahun. Makhluk hidup yang telah mati akan mengalami berbagai macam proses alam seperti pembusukan dan pengendapan yang terakumulasi dalam suatu cekungan hingga membentuk batubara (Wicks, 2005).

Komponen pokok yang terkandung dalam batubara antara lain karbon, hidrogen, oksigen, nitrogen, dan belerang. Unsur karbon dan hidrogen berada dalam bentuk hidrokarbon yang merupakan senyawa utama penyusun batubara. Keberadaan gugus fungsi senyawa hidrokarbon di dalam batubara dapat diketahui melalui analisa maseral. Distribusi gugus fungsi tersebut tergantung pada jenis tingkatan batubara. Unsur oksigen yang terkandung di dalam batubara berasal dari karboksil, keton, hidroksil (fenolat dan alkohol), dan gugus metoksi. Unsur nitrogen yang terkandung di dalam batubara ditemukan dalam bentuk amina dan cincin aromatik seperti piridil. Unsur belerang yang terkandung di dalam batubara ditemukan dalam bentuk tiol, sulfida dan cincin aromatik seperti tiopen (Killops dan Killops, 1993; Walker dan Mastalerz, 2004). Struktur kimia batubara ditunjukkan pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Struktur Kimia Batubara (Haenel, 1992)

### 2.1.1 Proses Pembentukan Batubara

Proses pembentukan batubara secara umum terjadi melalui dua fase yaitu penggambutan (*peatification*) dan pembentukan batubara (*coalification*). Penggambutan terjadi melalui proses mikrobial oleh gel hidrat coklat yang merupakan mikroba substansi humat (humifikasi) kemudian dilanjutkan proses pembatubaraan yang tidak melibatkan bakteri. Humifikasi merupakan proses terpenting selama pembentukan batubara. Pada proses ini terjadi suplai oksigen dan kenaikan temperatur di dalam lingkungan pengendapan. Bagian permukaan gambut mengandung karbon yang bertambah dengan cepat seiring bertambahnya kedalaman. Hal ini menyebabkan substansi yang kaya akan oksigen di permukaan (selulosa dan hemiselulosa) terdekomposisi oleh mikroorganisme sehingga mengakibatkan terbentuknya asam humat (Tissot dan Welte, 1984).



Perubahan yang terjadi pada sumber bahan organik selama proses sedimentasi batubara dikontrol oleh beberapa faktor, antara lain aktivitas bakteri pada permukaan, suhu, tekanan, dan berbagai jenis komposisi mineral anorganik. Secara umum, proses pembentukan batubara berdasarkan waktu pengendapannya secara geologi dibagi menjadi tiga tahap, yaitu:

### **1. Diagenesis**

Diagenesis merupakan tahap awal pada proses evolusi bahan-bahan organik (biopolimer) dari makhluk hidup yang berlangsung pada kedalaman kurang dari 700 meter, terjadi kenaikan suhu di dalam tanah mencapai 50 °C, yang disertai dengan kenaikan tekanan secara perlahan. Sedimen yang terendapkan pada tahap ini memiliki kandungan air yang cukup besar (porositas mencapai 80% pada kedalaman 5 cm, dengan kandungan air mencapai 60% dari berat total sedimen). Selama tahap awal diagenesis, proses transformasi bahan organik dibantu oleh aktivitas mikrobial. Mikroorganisme aerobik yang terdapat pada lapisan atas sedimen mengkonsumsi oksigen bebas, sedangkan mikroorganisme anaerobik mereduksi sulfat menjadi oksigen. Energi yang dihasilkan dari proses dekomposisi bahan organik, selanjutnya diubah menjadi karbon dioksida, ammonia dan air. Pada tahap ini terjadi polikondensasi konstituen organik menjadi geopolimer (kerogen) oleh aktivitas mikrobial, yang ditandai dengan dihasilkannya molekul-molekul kecil seperti CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O dan beberapa molekul heteroatom lainnya. Bahan humat yang telah mati akan menjadi konstituen yang lebih sederhana dengan bantuan mikrobakteri sebagai agen transformasi hingga terbentuk batubara coklat (lignit dan sub-bituminus) dan gas metan. Pada tahap akhir diagenesis, kandungan asam humat pada sedimen menurun, semua kandungan gugus karboksil pada senyawa-senyawa organik telah dilepaskan. Endapan batubara mengalami transformasi dari batubara coklat menjadi *hard coal* yang memiliki nilai vitrinit refraktan 0.5% (Tissot dan Welte, 1984; Killops dan Killops, 1993).



## 2. Katagenesis

Katagenesis merupakan tahap sedimentasi yang terjadi pada kedalaman sekitar 700-6000 m dengan kenaikan suhu dari 50-150 °C dan kenaikan tekanan mulai dari 300-1500 bar. Pada tahap ini terjadi modifikasi senyawa anorganik, pemadatan sedimen, pengurangan kadar air, penurunan porositas dan permeabilitas, berkurangnya kadar garam, serta peningkatan kejenuhan dari ikatan hidrogen. Kerogen akan berevolusi membentuk minyak dan gas bumi sedangkan bahan humat akan membentuk batubara pada berbagai tingkatan tertentu, serta dihasilkan gas metan. Pada tahap akhir katagenesis, batubara antrasit mulai terbentuk. Pembentukan hidrokarbon alifatik dari kerogen dapat diketahui melalui indeks *vitritin reflectance*, yaitu angka yang menunjukkan derajat kematangan batubara melalui refleksi vitritin, nilainya berkisar 2.0 (Tissot dan Welte, 1984; Killips dan Killips, 1993).

## 3. Metagenesis

Tahap ini terjadi pada kedalaman 6000 m dengan kondisi suhu yang sangat tinggi di atas 150 °C akibat pengaruh hidrotermal dan magma dari dalam perut bumi. Batubara bertransformasi hingga terbentuk batubara metaantrasit yang memiliki nilai (vitritin reflaktan) 4.0%. Pada tahap akhir metagenesis dihasilkan residu karbon (grafit) dan gas metana (CH<sub>4</sub>) (Tissot dan Welte, 1984; Killips dan Killips, 1993).

### 2.1.2 Peringkat Batubara

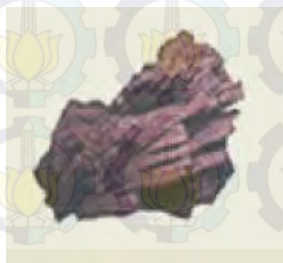
Klasifikasi batubara berdasarkan kandungan maseral dibagi menjadi tiga kelompok, yaitu vitritin, intertinit, dan eksinit. Kelompok vitritin berasal dari humifikasi jaringan kayu dengan ciri-ciri fisik tampak berkilauan dan berwarna coklat tua sampai hitam. Kelompok intertinit merupakan modifikasi dari vitritin yang memiliki ciri-ciri fisik tampak gelap sehingga pantulannya kuat jika terkena cahaya, tidak mengalami fluoresens, dan tidak

terjadi perubahan pada struktur jaringan kayu. Eksinit merupakan kelompok maseral yang tersusun dari lipid, tampak bening sehingga pantulannya lemah saat terkena cahaya, dan berwarna kuning atau merah (Cook, 1982).

Batubara juga dapat diklasifikasikan berdasarkan beberapa faktor fisik yang meliputi jangka waktu pembedaman, kenaikan suhu dan tekanan. Beberapa faktor fisik tersebut memberikan pengaruh pada tingkat kematangan maseral yang terkandung dalam batubara (*level of coalification*).

### 1. Lignit ( $C_{70}OH_5O_{25}$ )

Jenis batubara lignit disebut sebagai batubara muda yang terbentuk pada tahap awal setelah bahan-bahan organik mengalami sedimentasi dalam waktu yang relatif lama, butiran-butiran yang terbentuk belum teratur sehingga memiliki sifat rapuh, biasanya dikenal sebagai *soft brown coal* (Gambar 2.2). Nilai kalori batubara jenis ini masih rendah, begitu pula kandungan karbon dan oksigennya yang rendah masing-masing berkisar 65% dan 28,5%. Kandungan material yang mudah menguap (*volatile metter*) dan air (35-75% v/v) pada batubara ini masih tinggi (Killops dan Killops, 1993). Beberapa contoh batubara jenis ini ditemukan pada cekungan Kutai, Kalimantan Timur, yaitu pada pertambangan batubara Delta Mahakam dan daerah Ritan pada formasi Balikpapan. Batubara lignit yang ditemukan pada kedua daerah tersebut merupakan batubara *Miosen* (Widodo dkk., 2009; Dwiantoro dkk., 2013).



## Gambar 2.2 Batubara Lignit (Wicks, 2005)

### 2. Sub-Bituminus ( $C_{75}OH_5O_{20}$ )

Batubara sub-bituminus terbentuk pada waktu pemendaman yang lebih lama dibandingkan batubara lignit. Sub-bituminus (Gambar 2.3) memiliki butiran yang lebih lembut daripada bituminus dengan materi yang rapuh meskipun materialnya sudah terkompaksi. Tingkat kelembaman pada batubara ini cukup tinggi tetapi kandungan karbon dan nilai kalorinya rendah (Killops dan Killops, 1993). Beberapa contoh batubara jenis ini ditemukan di dalam cekungan Tarakan, Kalimantan Timur dengan nilai reflaktan vitrinit berkisar 0.38-0.45%, dan tambang batubara di daerah gunung Timang Barito, Kalimantan Tengah dengan memiliki nilai reflaktan vitrinit sebesar 0.42% (Singh dkk., 2010; Belkin dkk., 2009).



Gambar 2.3 Batubara Sub-bituminus (Wicks, 2005)

### 3. Bituminus ( $C_{80}OH_5O_{15}$ )

Batubara bituminus (Gambar 2.4) terbentuk melalui pemendaman bahan-bahan organik dalam jangka waktu yang lebih lama pada suhu dan tekanan yang lebih tinggi sehingga butiran batubara yang terbentuk lebih padat dan mulai mengeras. Kandungan karbon pada jenis batubara ini lebih tinggi mencapai 85%, tetapi kandungan oksigennya menurun hingga 5%, dan kandungan air mencapai 10% dari total beratnya. Hal ini



menandakan batubara mulai mencapai tahap pematangan (Killops dan Killops, 1993). Beberapa contoh batubara jenis ini adalah batubara bituminus *high volatile A* dan batubara bituminus *high volatile C*. Batubara bituminus *high volatile A* dieksplorasi oleh PT. Bukit Asam (PTBA) di cekungan Ombilin, Sumatera Barat sedangkan batubara bituminus *high volatile C* dieksplorasi oleh PT. Kaltim Prima Coal (KPC), Kalimantan Timur dan PT. Arutmin Indonesia, Kalimantan Selatan (Belkin dkk., 2009).

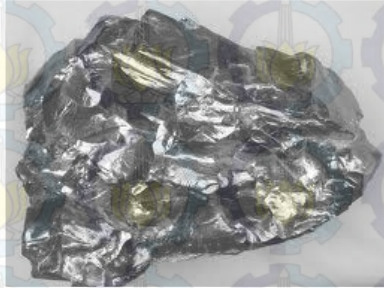


Gambar 2.4 Batubara Bituminus (Wicks, 2005)

#### 4. Antrasit( $C_{94}OH_3O_3$ )

Antrasit (*hard coal*) pada Gambar 2.5 terbentuk pada tahap akhir proses pembentukan batubara yang dimulai pada tahap katagenesis hingga awal metagenesis. Batubara ini telah mengalami pematangan yang sempurna, dengan kandungan karbon yang stabil, butiran batu yang keras dan kompak. Batubara antrasit berwarna hitam berkilau (*luster*) metalik dan memiliki kadar kalor yang tinggi dibandingkan dengan jenis batubara yang lain, kandungan *volatile matter* yang rendah, kandungan karbon yang berkisar 86-98% dengan kadar air kurang dari 8%. Salah satu contoh batubara antrasit adalah batubara pada daerah Timika, Papua yang memiliki nilai reflektan vitrinit sebesar 4.94% (Killops dan Killops, 1993; Belkin dkk., 2009).





Gambar 2.5 Batubara Antrasit (Wicks, 2005)

Batubara juga dapat diklasifikasikan berdasarkan tingkat kematangannya mengikuti standar ASTM yang tertera pada Tabel 2.1 berikut.

Tabel 2.1 Klasifikasi Batubara Berdasarkan ASTM *Coal Rank*  
(Wood dkk., 1983)

Rank	Reflaktan Maksimum (%)	Volatil e Matter (%)	Fixed Carbon (% daf)	Kandungan karbon (% daf)
Antrasit	>3	2 – 8	>92	>92
Semi antrasit	2.05 – 3.00	8 – 14	86 – 92	91 – 92
<i>Low volatile</i> bituminous	1.50 – 2.05	14 – 22	78 – 86	89 – 91
<i>Medium volatile</i> bituminous	1.10 – 1.50	22 – 31	69 – 78	86 – 89
<i>High volatile A</i> bituminous	0.71 – 1.10	31 – 39	<69	81 – 86
<i>High volatile B</i> bituminous	0.57 – 0.71	39 – 42		76 – 81
<i>High volatile C</i>	0.47 – 0.57	42 – 47		66 – 76

bituminous				
Sub-bituminus	<0.47	>47		<66

## 2.2 Batubara PT. Bukit Asam, Sumatera Selatan

PT. Bukit Asam adalah perusahaan tambang batubara yang terletak di Tanjung Enim, sekitar 165 km dari Palembang di Sumatera Selatan. Daerah cekungan batubara pada perusahaan tersebut terdapat dalam tiga area yang terpisah, yaitu Air Laya, Muara Tiga dan Banko Lubang. Produksi batubara terbesar pada perusahaan ini adalah jenis batubara Sub-Bituminous, namun juga terdapat hasil produk tambang batubara jenis Bituminous hingga Antrasit (Susilawati dan Ward, 2006). Peta lokasi PT. Bukit Asam Sumatera Selatan ditunjukkan pada Gambar 2.3 berikut :



Gambar 2.3 Peta geologi PT. Bukit Asam (PTBA), Sumatera Selatan

Cekungan Sumatera Selatan terletak di bagian selatan Pulau Sumatera yang terdiri dari enam formasi yaitu Formasi Muara Enim, Kasai, Air Benakat, Gumai, Talang Akar, dan Lahat. Formasi Muara Enim terbentuk pada zaman Miosen awal hingga Pliosen awal. Batubara yang terendapkan dalam cekungan tersebut dibedakan menjadi dua jenis, yaitu batubara normal dan batubara yang terbentuk akibat pengaruh panas. Batubara normal adalah batubara jenis Sub-bituminus dengan nilai  $R_v$  max 0.4-0.5% sedangkan jenis batubara yang kedua merupakan batubara Bituminus dan Antrasit dengan  $R_v$  max mencapai 0.6-2.6%. Kandungan *maceral* pada batubara dalam cekungan tersebut :

didominasi oleh *maceral* vitrinit (69,6-86,2% vol) dibandingkan dengan *maceral* liptinit (4,0-61,4% vol) dan intertinit (0,2-43,9% vol). *Maceral* eksinit pada batubara formasi Muara Enim memperlihatkan sinar fluoresensi yang lebih kuat dibandingkan batubara pada formasi Talang Akar dan Lahat. Warna kuning hingga hijau terang mendominasi *maceral* eksinit pada batubara formasi Muara Enim sedangkan batubara dari formasi Talang Akar dan Lahat memperlihatkan warna kuning tua hingga coklat (Susilawati dan Ward, 2006; Belkin dkk., 2009).

### 2.3 Potensi Batubara

Batubara merupakan salah satu sumber daya energi yang keberadaannya melimpah, yaitu terdapat sekitar lebih dari 984 milyar ton cadangan batubara di seluruh dunia. Di Indonesia, sumber batubara terbesar terdapat di Sumatera, Kalimantan, Sulawesi, Papua, dan Jawa (Nugroho, 2006). Sumatera merupakan pulau dengan cadangan batubara paling melimpah di Indonesia, yaitu 14622.44 juta ton (lihat Tabel 2.2).

Kebijakan bauran energi nasional 2025 menyatakan bahwa batubara menempati urutan prioritas dan pemanfaatan batubara diharapkan mencapai 33%. Faktor-faktor yang mempengaruhi rekomendasi batubara sebagai prioritas energi, antara lain:

- a) Sumber daya batubara cukup melimpah, yaitu 61,3 miliar ton dengan cadangan 6,7 miliar ton yang tersebar di 19 propinsi.
- b) Dapat digunakan langsung dalam bentuk padat atau dikonversi menjadi gas (gasifikasi) dan cair (pencairan).
- c) Harga batubara kompetitif dibandingkan sumber energi fosil yang lain.
- d) Teknologi pemanfaatan batubara yang ramah lingkungan (*Clean Coal Technology*) telah berkembang pesat.



Tabel 2.2 Jumlah Cadangan Batubara di Indonesia tahun 2012  
(Syahrial dkk., 2012)

No	Daerah	Jumlah (juta ton)
1	Kalimantan Timur	8861,9
2	Riau	645,57
3	Jambi	351,65
4	Sumatra Selatan	13625,22
5	Kalimantan Tengah	577,42
6	Kalimantan Selatan	3778,04
7	Lain-lain	177,66
Total		28017,46

Batubara sebagai sumber energi nasional dapat dimanfaatkan dalam bentuk padat, cair, dan gas. Batubara yang berupa padatan dapat dimanfaatkan dalam PLTU, semen, briket, industri kertas, tekstil dan metalurgi, selain itu batubara juga dapat dikonversi lebih lanjut dalam proses pemanfaatannya sebagai sumber energi menjadi bentuk cair dan gas melalui proses *coalification* dan *gasification*. Batubara cair dapat menghasilkan CSO dan *upgrading browncoal* (UBC), selain itu batubara cair juga dapat digunakan sebagai energi alternatif pengganti BBM (Wicks, 2005). Hal ini sesuai dengan kebijakan pemerintah pada tahun 2006 mengenai penelitian tentang pembuatan energi alternatif. Salah satu energi alternatif dalam kebijakan tersebut adalah pencairan batubara sebagai bahan bakar sintetis untuk mengganti bahan bakar minyak.

## 2.4 Teknologi Pencairan Batubara

Pencairan batubara (*Coal Liquefaction*) merupakan proses degradasi termal terhadap struktur senyawa hidrokarbon. Proses tersebut dilakukan dengan cara memberikan tekanan



hidrogen untuk menstabilkan perubahan materi dan meningkatkan rasio atom hidrogen/karbon (H/C). Batubara memiliki nilai rasio H/C yang kecil yaitu 0.3-0.9 (batubara matang). Rasio ini dapat ditingkatkan melalui proses pencairan dengan hidrogenasi hingga mendekati rasio H/C minyak bumi yang berkisar 1.4-1.8. Proses pencairan pada tiap jenis batubara yang berbeda akan menghasilkan produk dengan rendemen yang berbeda, pencairan batubara muda dengan rasio H/C 1.0-1.3 akan diperoleh produk dengan rasio gas/minyak yang kecil dan sebaliknya (Davis dkk., 2007; Shinn, 1984).

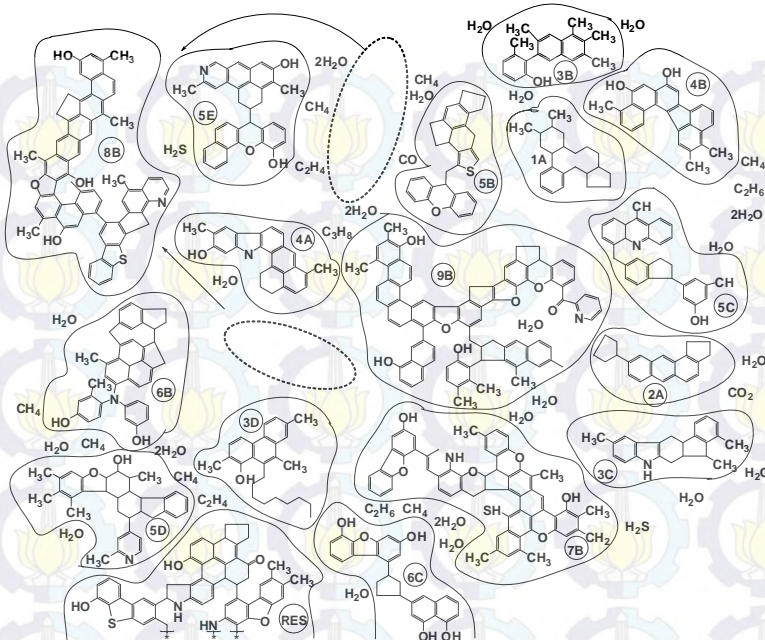
Pengembangan batubara cair pertama kali dilakukan di Jerman pada tahun 1900 dengan menggunakan proses sintesis Fischer-Tropsch yang dikembangkan oleh Franz Fischer dan Hans Tropsch. Pada tahun 1930 mulai dikembangkan proses Bergius untuk memproduksi bahan bakar sintesis berbasis batubara (Wicks, 2005). NEDOL (*the New Energy Development Organization*) dari Jepang berhasil mengembangkan teknologi pencairan batubara bituminus pada tahun 1983 menggunakan tiga proses yaitu *solvolysis system*, *solvent extraction system* dan *direct hydrogenation to liquefy bituminous coal*. Pada tahun-tahun berikutnya, NEDOL juga berhasil mengembangkan proses pencairan batubara berkualitas rendah melalui *Brown Coal Liquefaction Technology* (BCL) menjadi produk yang berguna secara ekonomis dan dapat menghasilkan bahan bakar berkualitas (Jauhary, 2007).

Pada tahun 1994, BPPT dan NEDOL memulai kerjasama riset dan pengkajian teknologi pencairan batubara. Saat ini telah dikembangkan teknologi pencairan dengan proses *improved BCL process*. Teknologi ini dikembangkan khusus untuk batubara Indonesia yang berkualitas rendah. Berdasarkan studi kelayakan yang telah dilakukan, proses ini menghasilkan limbah buang yang relatif bersih dan sesuai untuk beberapa jenis batubara di Indonesia dengan rendemen minyak yang dihasilkan mencapai 60-70 wt% daf (prosentase berat per volume atau g/NL) dengan energi yang efisien. Secara umum, mekanisme rekasi yang terjadi

pada proses pencairan batubara adalah reaksi radikal. Ketika batubara dipanaskan di dalam reaktor, ikatan kovalen terputus dan terbentuk radikal bebas. Pelarut yang digunakan pada proses pencairan berperan sebagai pemecah ikatan dalam batubara atau membuka cincin molekul hidroatomik dan mempercepat dealkilasi dari campuran alil aromatik. Katalis berperan untuk menyisipkan atom hidrogen ke dalam batubara atau campuran batubara-pelarut (Maholtra dan McMillen, 1993).

Pada proses pencairan, terjadi depolimerasi terhadap struktur makromolekul batubara yang berikatan silang, terjadi pemutusan ikatan penghubung unit-unit dasar penyusun batubara kemudian dihasilkan senyawa hidrokarbon seperti yang terkandung di dalam minyak bumi. Reaksi pencairan batubara terjadi dalam tiga tahap yaitu proses pelarutan, reaksi pemutusan ikatan dan reaksi retrogesif (Shinn, 1984).

Pada tahap pelarutan, jumlah hidrogen yang berasal dari pelarut donor hidrogen atau katalis memiliki jumlah yang setimbang dengan jumlah fragmen radikal bebas. Hal ini menyebabkan ukuran molekul radikal bebas menjadi kecil dan stabil sehingga dapat larut dalam pelarut. Ikatan-ikatan yang menghubungkan unit dasar penyusun batubara menjadi tidak stabil pada suhu diatas  $350^{\circ}\text{C}$  sehingga mengalami perengkahan termal dan terjadi konversi struktur awal batubara (Gambar 2.1) menghasilkan produk reaksi depolimerisasi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.4. Pada reaksi tersebut terjadi penghilangan gugus fungsi dan dihasilkan minyak dengan kandungan aspalten yang tinggi. Pada tahap kedua, terjadi reaksi pemutusan ikatan yang dilakukan secara langsung oleh hidrogen. Tahap ini ditunjukkan oleh Gambar 2.5. Pemutusan ikatan terjadi melalui mekanisme pemutusan induksi sedangkan reaksi pembukaan cincin aromatis yang memiliki ikatan yang sangat kuat terjadi akibat proses rengkahan secara termal (Shinn, 1984).

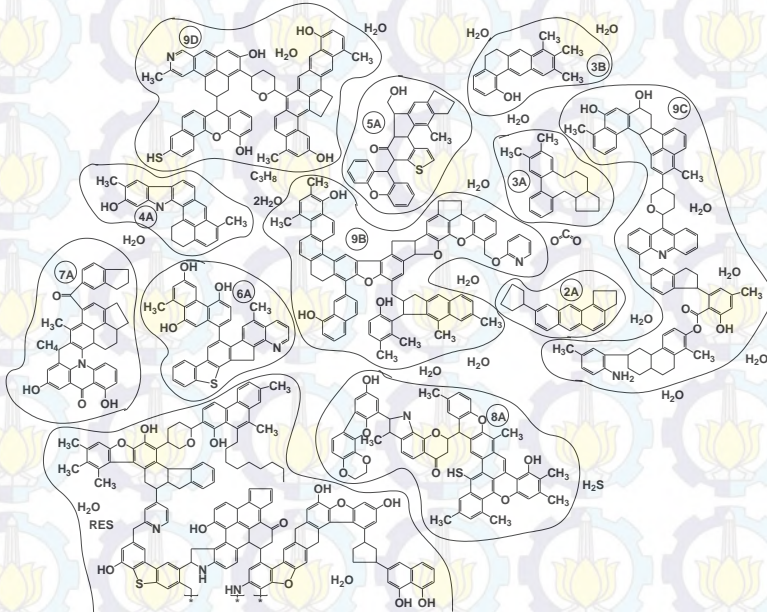


Gambar 2.4 Proses pelarutan batubara

Pada tahapan akhir pada proses pencairan, fragmen-fragmen radikal bebas yang belum stabil berkombinasi dengan molekul lainnya menghasilkan ikatan yang stabil secara termal. Reaksi rekombinasi terjadi secara berulang-ulang dan menghasilkan molekul besar yang tahan terhadap depolimerisasi. Reaksi retrogresif akan meningkat apabila radikal-radikal bebas terperangkap di dalam makromolekul batubara dan dapat menghalangi pelepasan radikal serta donor. Pelarutan molekul terdepolimerisasi berfungsi untuk memecah perangkap dan meminimalkan interaksi makromolekul komponen batubara. Struktur senyawa produk pencairan batubara ditunjukkan oleh Gambar 2.6. Pada tahap akhir dari reaksi pencairan batubara bituminous ini, terjadi penurunan kandungan senyawa aromatik

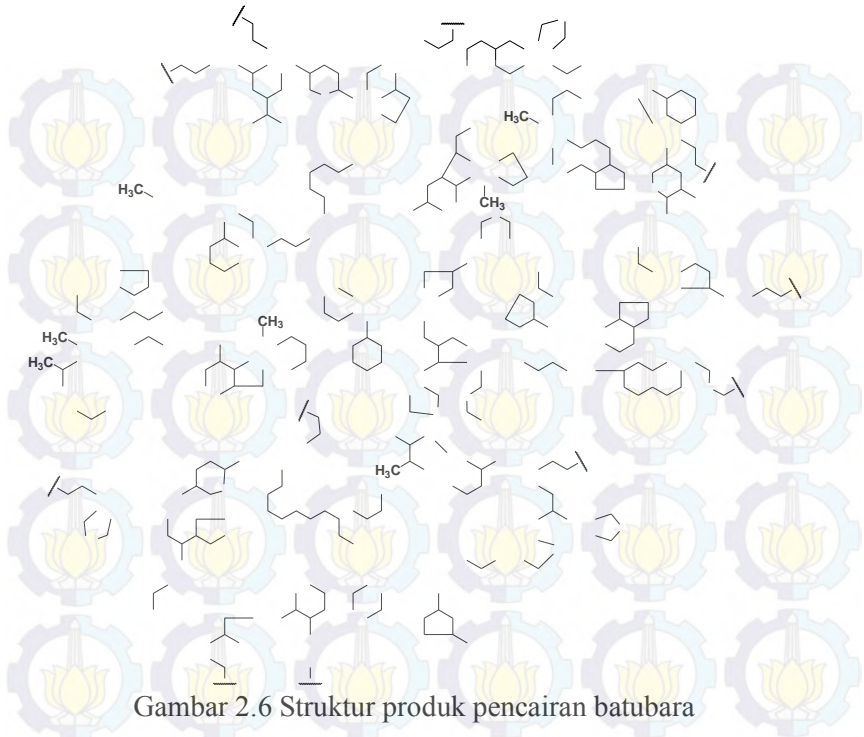


dan diperoleh gasoline untuk bahan bakar jet hingga hingga bahan bakar diesel (Shinn, 1984).



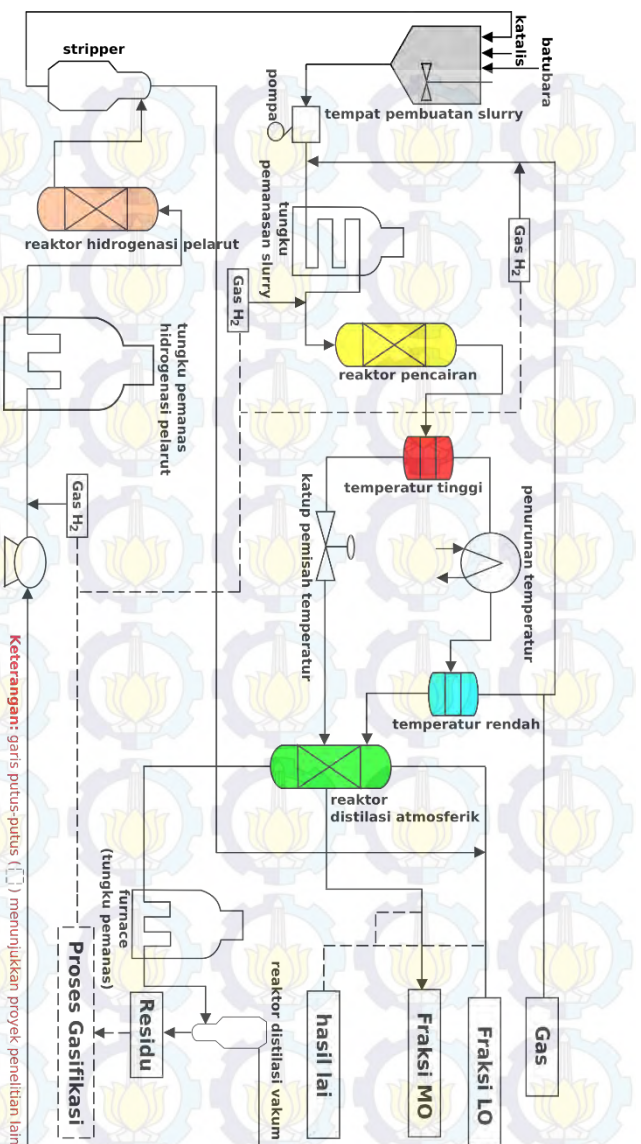
Gambar 2.5 Proses Pemutusan ikatan molekul batubara





Gambar 2.6 Struktur produk pencairan batubara

Perusahaan Jepang (NEDOL) menggunakan tekanan 7 MPa dan temperatur 450°C untuk memperoleh produk pencairan 54% wt dengan komponen batubara 40-50% wt. Batubara dirubah menjadi bentuk *slurry* dengan menggunakan gas hidrogen pada temperatur dan tekanan tinggi. Pencairan dilakukan pada temperatur 400-460°C dengan tekanan hidrogen 8 MPa. Penggunaan temperatur tinggi sangat efektif untuk mengubah *asphalten* dan *preasphalten* menjadi minyak dan menekan pembentukan gas. Produk *slurry* yang terbentuk mengandung sejumlah fraksi senyawa bahan bakar. Pemisahan fraksi minyak yang terdapat dalam *slurry* batubara dilakukan melalui proses distilasi vakum, tekanan yang ada dibuat lebih tinggi daripada tekanan atmosfer sehingga temperatur yang digunakan menjadi



Gambar 2.7 Proses pencairan batubara menjadi bahan bakar cair sintetis berdasarkan metode NEDOL.

tidak terlalu tinggi dibandingkan dengan distilasi pada kondisi atmosfer. Pemisahan ini menghasilkan empat fraksi minyak antara lain fraksi *light oil* dengan titik didih 80-220 °C, fraksi *middle oil* (220-350 °C), fraksi *heavy oil* (350-538 °C) dan residu batubara dengan titik didih diatas 538°C (Hirano,2000). Skema proses pencairan batubara menjadi bahan bakar cair sintetetik berdasarkan metode NEDOL ditunjukkan pada Gambar 2.7.

## 2.5 Biomarka Batubara

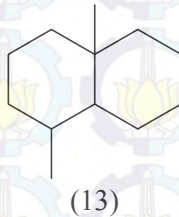
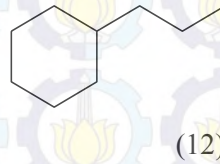
Senyawa biomarka yang terkandung di dalam bahan bakar fosil dapat memberikan informasi mengenai sumber batuan. Apabila ditemukan senyawa hidrokarbon diterpenoid dalam bahan bakar fosil maka dapat diperkirakan bahwa batuan induk bahan bakar tersebut berasal dari batubara. Batubara cair memiliki distribusi *n*-alkana yang bervariasi, hal ini disebabkan oleh adanya perbedaan proses pencairan dan prosedur isolasi yang dipilih (Strachan dkk., 1989). Senyawa hidrokarbon alifatik yang ditemukan dalam produk pencairan batubara berupa senyawa *n*-alkana atau alkana bercabang seperti isoprenoid pristan, pitan dan isoprenoid C<sub>18</sub> (1). Senyawa-senyawa tersebut dimungkinkan berasal dari dua sumber, yaitu terbentuk selama proses pencairan dari prekursor dengan kerangka karbon sama atau berasal dari batubara itu sendiri sebagai senyawa *n*-alkana yang terekstrak selama proses pencairan hingga menjadi produk cair (Jones dkk.,1982).



Hidrokarbon cair dalam pencairan batubara juga dapat dihasilkan dari proses *cracking* senyawa *n*-alkana rantai panjang menjadi *n*-alkana rantai pendek. Produk *thermocracking* *n*-alkana rantai pendek serta alkilsikloalkana diperkirakan berasal dari *n*-alkana rantai panjang dan rantai cabang *n*-alkil (Dong, dkk. 1987; Kissin, 1990). Senyawa *n*-alkana rantai pendek seperti *n*-heptana



dan *n*-oktana merupakan *cracking* minyak bumi yang berasal dari senyawa prekursor *n*-pentadekana. Pada proses pencairan batubara Wadoan dari Australia (Dong dkk., 1987) menunjukkan bahwa kandungan senyawa hidrokarbon alifatik dalam produk pencairan meliputi senyawa *n*-alkana rantai pendek  $C < 20$  (11), alkilsikloheksana (12), dan bisiklik terpenoid (13). Hal tersebut diperkuat oleh Kissin (1993) yang mengidentifikasi  $C_6$ - $C_9$  sebagai produk reaksi radikal *n*- $C_{22}H_{36}$  pada temperatur  $350^\circ\text{C}$  selama 24 jam dan menghasilkan *light n*-alkana sebagai produk utama. Produk *cracking* yang dihasilkan berupa senyawa jenuh pada bahan bakar cair (Pereira dan Pasa, 2006).



Komposisi molekul yang terkandung di dalam formula bahan bakar cair dapat diketahui melalui jumlah atom karbonnya. Distribusi senyawa hidrokarbon aromatik ( $C_4$ - $C_{12}$ ), *n*-alkana rantai pendek pada rentang  $C_4$ - $C_{11}$  seperti parafin, naften dan olefin merupakan komponen penyusun bahan bakar bensin, rentang  $C_9$ - $C_{14}$  merupakan komponen penyusun bahan bakar jet atau kerosin, dan hidrokarbon dengan rentang  $C_8$ - $C_{21}$ , hidrokarbon polisiklik aromatik teralkilasi (naftalen, fenantren, dibenzotiofen dan flouren) merupakan komponen penyusun bahan bakar solar (Collins, 2007; Pereira dan Pasa, 2006; Tancell dkk., 1996).

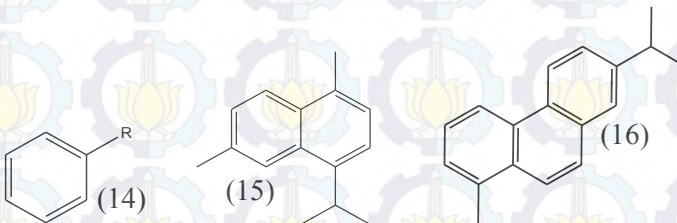


Komposisi senyawa *n*-alkana yang terkandung dalam formula bahan bakar minyak ditunjukkan pada Tabel 2.3.

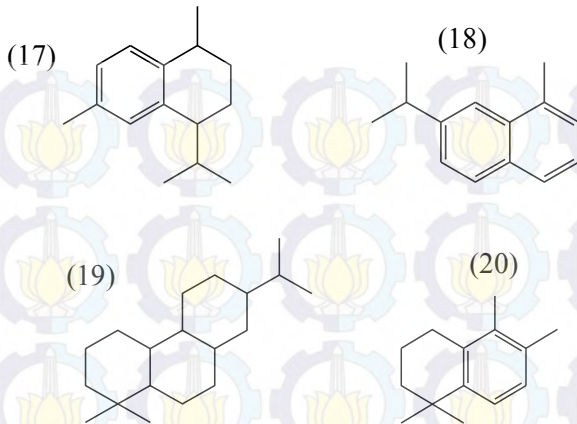
Tabel 2.3 Komposisi senyawa *n*-alkana yang terkandung di dalam formula bahan bakar minyak (Collins, 2007).

Bahan bakar atau minyak	Rantai Karbon
Bensin	C <sub>4</sub> -C <sub>12</sub>
Bahan bakar jet	C <sub>5</sub> -C <sub>14</sub>
Minyak tanah	C <sub>6</sub> -C <sub>16</sub>
Diesel	C <sub>8</sub> -C <sub>21</sub>

Senyawa tak jenuh atau aromatik juga ditemukan pada setiap proses pencairan batubara. Beberapa kandungan senyawa aromatik pada produk pirolisa batubara Wyodak adalah alkil benzena C<sub>14</sub>-C<sub>34</sub> (14), kadelana (15) dan retena (16).



Senyawa aromatik dalam produk pirolisa batubara dihasilkan dari reaksi aromatisasi komponen sikloalkana dengan kestabilan tinggi. Senyawa kadalena dapat ditemukan dalam sedimen tua dan muda dengan kestabilan termal yang tinggi sehingga saat proses pencairan tetap bertahan (van Aarssen, dkk., 1990). Senyawa aromatik lainnya juga teridentifikasi dari hasil *cracking* batubara Sub-bituminus Turki pada temperatur 800°C selama 24 jam, yaitu senyawa kalamena (17), eudalena (18), simonelit (19), dan 1,1,5,6-tetrametiltetralin (20).



Senyawa aromatik penyusun bahan bakar cair seperti bensin, avtur, dan solar merupakan campuran kompleks senyawa hidrokarbon parafin, olefin, dan aromatik. Senyawa ini tersusun dari satu atau dua rantai cincin aromatik, berupa turunan mono-, di-, dan tri-sikloaromatik. (Dooley, dkk., 2010). Senyawa aromatik dengan rentang karbon  $C_4$ - $C_{12}$  merupakan bagian utama dalam bahan bakar bensin sedangkan senyawa polisiklik tetraalkilasi merupakan komponen penyusun bahan bakar solar (Tancell dkk., 1996; Pereira dan Pasa, 2006).

## 2.6 Analisa Biomarka Batubara

Produk hasil pencairan batubara berbentuk *slurry* sehingga komponen senyawanya tidak dapat dikarakterisasi secara langsung. Namun, diperlukan proses pemisahan minyak berdasarkan fraksi-fraksinya terlebih dahulu hingga dapat dilakukan karakterisasi menggunakan Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (KG-SM) untuk mengetahui kandungan senyawa di dalam produk hasil pencairan batubara.

### 2.6.1 Ekstraksi Cair – Cair

Ekstraksi pelarut atau disebut juga ekstraksi air merupakan metode yang paling baik dan populer. Pemisahan ini dapat dilakukan pada tingkat mikro dan makro, alat yang digunakan adalah corong pisah. Pemisahan dengan metode ini dilakukan berdasarkan distribusi zat terlarut dengan perbandingan tertentu dalam dua pelarut yang tidak saling bercampur seperti benzen, karbon tetraklorida atau kloroform. Metode ini dikenal sebagai metode pemisahan secara analitik yang baik, sederhana, cepat, dan dapat digunakan untuk pemisahan ion – ion logam yang bertindak sebagai *tracer* (pengotor) serta ion – ion logam dalam jumlah makrogram (Pavia et al., 2009).

### 2.6.2 Kromatografi Kolom

Kromatografi merupakan salah satu metode pemisahan suatu komponen dari campurannya, baik dalam bentuk cairan maupun padatan, sama halnya seperti pada proses destilasi, kristalisasi dan juga ekstraksi. Pemisahan komponen tersebut didasarkan pada perbedaan distribusi komponen terhadap fasa diam dan fasa gerak terhadap komponen lain yang ada didalamnya. Jenis kromatografi yang biasa digunakan untuk memisahkan fasa cair-cair yakni dengan kromatografi kolom (Rouessac and Rouessac, 2007).

Pada kolom kromatografi, komponen yang terlarut dikondisikan agar tertahan secara lemah pada fase diam, sehingga ketika dielus, masing-masing komponen yang terlarut akan turun dengan kecepatan yang berbeda berdasarkan pada perbedaan kelarutan pada masing-masing senyawa. Penggunaan eluen biasanya dimulai dengan eluen non polar, kemudian semi polar dan terakhir polar untuk memisahkan fraksi non polar, semi polar dan fraksi polar secara berturut-turut (Tissue, 2013).

### 2.6.3 Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa

Komatografi Gas-Spektroskopi Massa (KG-SM) adalah jenis instrumen yang umum digunakan dalam analisa senyawa



biomarka. Instrumen ini terdiri atas kolom kromatografi gas yang terhubung dengan spektrometer massa serta perangkat komputer, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.8. Kromatografi gas merupakan metode pemisahan kromatografi menggunakan gas sebagai fasa gerak. Pada analisa menggunakan kromatografi gas, yang menjadi fasa gerak adalah sebuah operator gas yang bersifat inert (tidak reaktif) seperti helium, hidrogen atau nitrogen. Komponen senyawa dalam sampel akan terpisah berdasarkan interaksinya terhadap fase diam. Gas pembawa yang digunakan harus benar-benar bebas dari sisa hidrokarbon, uap air dan oksigen, karena dapat merusak fasa diam (polar) atau menurunkan kesensitifan detektor. Fasa diam pada metode ini berupa material adsorben seperti silika atau alumina. Fasa diam yang digunakan harus cocok dengan tingkat kepolaran dari senyawa yang akan dipisahkan. Pemisahan komponen pada metode ini hanya untuk komponen yang dapat diuapkan (Rouessac and Rouessac, 2007; Tissue, 2013).



Gambar 2.8 Alat KG-SM (sumber: agilent)

Campuran senyawa organik yang dianalisa disuntikkan ke dalam kolom kromatografi. Masing-masing komponen akan terpisah berdasarkan perbedaan waktu retensi. Senyawa hasil pemisahan masuk ke dalam kamar ionisasi spektrometer massa. Setiap senyawa yang memasuki spektrometer massa akan ditembak dengan elektron berenergi tinggi menghasilkan ion



molekul yang bermuatan listrik, yaitu molekul yang hanya kehilangan 1 elektron dan menghasilkan molekul dengan berat molekul senyawa asal, yang biasa disebut dengan ion molekuler ( $M^+$ ). Fragmen ion yang paling banyak terbentuk akan menghasilkan puncak yang paling tinggi pada spektrum massa, yang disebut puncak dasar (*base peak*). Puncak dasar tersebut dapat menggambarkan karakteristik dari golongan senyawa tertentu. Deteksi pada fragmen ion yang lain juga dapat digunakan untuk membantu mengidentifikasi struktur molekul karena masing-masing komponen akan membentuk pola fragmentasi yang berbeda (Pavia et al., 2009; Tissue, 2013).

Proses identifikasi senyawa dapat dilakukan dengan cara eksploitasi spektrum massa berdasarkan fragmen-fragmen khas yang dihasilkan. Puncak dasar dari beberapa senyawa dapat dilihat pada Tabel 2.4 berikut:

Tabel 2.4 Ion karakteristik dari senyawa biomarka

Senyawa	Ion ( $m/z$ )
<i>n</i> -alkana	43, 57
Bisiklik alkana	109, 123, 179, 193
Isoprenoid asiklik	183
Sterana	217
Diasterana	257
Monoaromatik sterana	253
Triaromatik sterana	231, 245
Alkilsikloheksana	83
Metilsikloheksana	97
Terpen	123
Tetrasiklik terpen, hopana	191
Trisiklik dan tetrasiklik diterpenoid	109, 123, 193, 233

## **BAB III METODOLOGI**

### **3.1 Alat dan Bahan**

#### **3.1.1 Alat**

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain *autoclave* 1L, seperangkat alat distilasi *vigru*, destilasi vakum, *soxhlet extractor*, *hot plate*, *rotary evaporator*, fraksinasi kolom silika gel, pengaduk magnetik, pipet Pasteur, corong pisah, pH universal, seperangkat alat Kromatografi Gas – Spektroskopi Massa (KG-SM) dan peralatan gelas pendukung lainnya.

#### **3.1.2 Bahan**

Bahan – bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah batubara Bituminus dari Sumatera Selatan, *n*-heksana p.a, diklorometana p.a, metanol 99.8% p.a, kloroform p.a, aseton p.a, *sea sand*, silika 0.25 nm, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, serbuk Cu, gas N<sub>2</sub>, aluminium foil, kapas, aquades dan aquabides.

### **3.2 Prosedur Kerja**

#### **3.2.1 Persiapan Alat dan Bahan**

Seluruh peralatan gelas yang akan digunakan dalam penelitian ini harus dikondisikan dalam keadaan geokimia. Awalnya, semua peralatan gelas dicuci dengan air sabun hingga bersih dan dikeringkan kemudian dibilas dengan aquabides, dilanjutkan dengan aseton dan dikeringkan. Pada tahap akhir pencucian, semua peralatan gelas tersebut dibilas kembali dengan diklorometana dan ditutup menggunakan aluminium foil. Pipet tetes, *sea sand*, kapas dan silika gel dicuci dengan kloroform melalui proses sokhletasi selama 72 jam. Semua pelarut yang digunakan seperti aseton, diklorometana, kloroform, *n*-heksana dan metanol didistilasi kembali menurut proses pemurnian pelarut organik.

### 3.2.2 Pencairan Batubara Bituminus, Sumatera Selatan

Sampel batubara Bituminus, Sumatera Selatan dihaluskan dan diayak hingga luas permukaan 60 mesh, 120 mesh dan 200 mesh. Batubara dengan luas permukaan 60 mesh dianalisa prosimat untuk mengetahui kandungan air, abu, material-material yang mudah menguap dan karbon. Batubara dengan luas permukaan 120 mesh dianalisa kalori untuk mengetahui energi pada sampel batubara. Batubara yang berukuran 200 mesh digunakan untuk proses pencairan di dalam reaktor. Banyaknya umpan (*feed*) yang digunakan pada proses pencairan batubara ditentukan berdasarkan data proksimat, antara lain: massa sampel batubara (75 gram), pelarut (122 gram), sulfur (0.74 gram), dan katalis (4.79 gram). Umpan tersebut dimasukkan kedalam *autoclave* 1L, kemudian dilakukan reaksi pada tekanan 12 Mpa dan temperatur 450 °C selama 60 menit. Produk yang dihasilkan dari proses pencairan adalah gas dan bubur berwarna hitam (*slurry*) sebagai produk cair. Tahap selanjutnya, *slurry* tersebut difraksinasi menggunakan destilasi vakum dan diperoleh fraksi minyak naphta, *light oil*, *middle oil* dan *heavy oil*.

### 3.2.3 Pemisahan Minyak *Light Oil* Produk Pencairan Batubara Bituminus

Fraksinasi minyak *light oil* hasil pencairan batubara Bituminus dari Sumatera Selatan dilakukan dengan metode Jones untuk memisahkan fraksi minyak alifatik, aromatik dan polar. Pada proses fraksinasi ini sampel *light oil* diambil sebanyak 1.8197 g dan diletakkan ke dalam gelas beaker kemudian ditambahkan 25 mL kloroform dan diaduk sempurna, campuran didiamkan selama 30 menit. Pada campuran sampel kemudian ditambahkan 75 mL *n*-heksana dan dilakukan pengadukan kembali hingga sempurna, serta didiamkan kembali selama 1 jam untuk mengendapkan aspalten yang terdapat dalam fraksi minyak. Metode ekstraksi cair-cair pada minyak yang dihasilkan sebelumnya dipilih untuk memisahkan kandungan garam dan



mineral-mineral terlarut. Pada proses pemisahan garam asam dari minyak, dilakukan penambahan 1 tetes  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10% ke dalam sampel hingga pH larutan 2. Selanjutnya dilakukan ekstraksi kembali dengan menambahkan 2 tetes NaOH 10% hingga pH minyak sebesar 12. Garam basa yang dihasilkan dari proses ekstraksi ini dipisahkan kembali hingga diperoleh fraksi minyak netral. Fraksi minyak netral sebagai hasil dari proses ekstraksi kemudian difraksinasi menggunakan metode kromatografi kolom silika gel untuk memisahkan fraksi alifatik, aromatik dan polar dengan eluen masing-masing *n*-heksana, *n*-heksana:diklorometan (9:1 v/v) dan metanol secara berurutan. Fraksi minyak yang diperoleh dipekatkan dari pelarutnya menggunakan evaporator kemudian dialiri gas  $\text{N}_2$  hingga diperoleh fraksi kering. Pada fraksi minyak aromatik dilakukan tahap de-sulfurisasi terlebih dahulu menggunakan serbuk Cu, lalu di aliri gas  $\text{N}_2$  setelah proses evaporasi. Masing-masing fraksi yang diperoleh selanjutnya dikarakterisasi menggunakan alat Kromatografi Gas – Spektroskopi Massa (KG-SM) untuk mengetahui kandungan senyawa pada masing-masing fraksi.

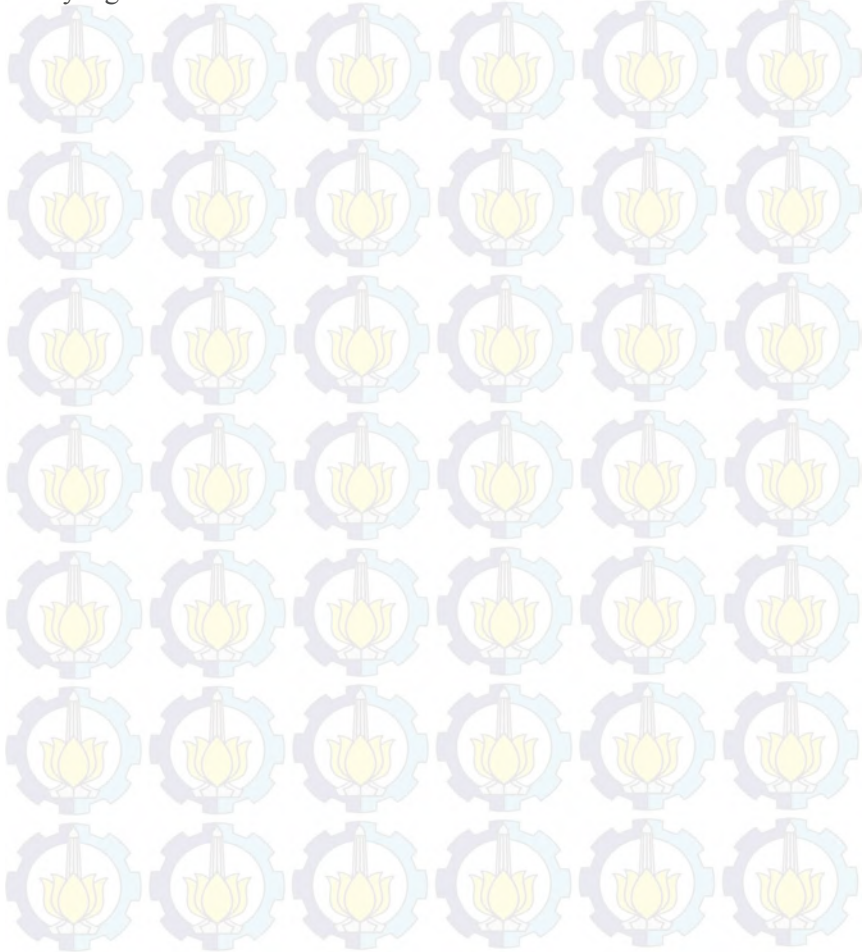
### 3.2.4 Analisa Senyawa dengan KG-SM

Setiap fraksi dikarakterisasi menggunakan alat Kromatografi Gas (KG) Shimadzu QP 2010 yang digabung dengan Spektroskopi Massa (SM) Shimadzu QP 2010 dengan energi ionisasi 70 eV. Kolom kapiler yang digunakan adalah RTX 5 MS (semi polar dengan ukuran kolom 0.25 mm id x 30 m x 0.25  $\mu\text{m}$ ). Temperatur injektor diatur 290°C, sedangkan temperatur kolom pada KG diatur mulai dari 50°C – 290°C dengan kenaikan 10°C/menit. Gas Helium (He) digunakan sebagai gas pembawa. Fasa diam yang digunakan adalah 5% difenil/dimetil polisiloksan 95%.

Fraksi alifatik kering ditimbang sebanyak 1 mg dan dilarutkan dengan 1 mL pelarut *n*-heksana. Selanjutnya, fraksi alifatik (dalam bentuk cair) diambil menggunakan suntikan



(umumnya  $< 0.1 \mu\text{L}$ ) untuk diinjeksikan ke alat kromatografi gas. Temperatur kolom diatur secara gradient, melalui pemrograman suhu oven ( $50^{\circ}\text{C} - 290^{\circ}\text{C}$  dengan kenaikan  $10^{\circ}\text{C}/\text{menit}$  dan isoterm selama 30 menit pada suhu  $290^{\circ}\text{C}$ ). Metode yang sama digunakan pada fraksi nafta dan aromatik menggunakan pelarut yang sama.



## BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

### 4.1 Pencairan Batubara Bituminus, Sumatera Selatan

Proses pencairan terhadap batubara Bituminus Sumatera Selatan yang memiliki energi sebesar 6400.58 Kkal/g dilakukan di laboratorium pencairan batubara BPPT, Serpong. Pada tahap awal, dilakukan analisa proksimat untuk mengetahui kandungan air, abu, *volatile matter* dan karbon. Data itu digunakan untuk menentukan jumlah umpan yang dibutuhkan dalam proses reaksi pencairan. Tabel 4.1 menunjukkan hasil analisa proksimat batubara bituminus Sumatera Selatan:

Tabel 4.1 Data hasil analisa proksimat batubara Bituminus Sumatera Selatan

Analisa Proksimat	Kandungan dalam Batubara (%)	Standart Metode
Air	8,21	ASTM D-5142-09
Abu	1,59	
<i>Volatile Matter</i>	40,49	
Kandungan Karbon	49,71	

Data proksimat pada Tabel 4.1 memberikan informasi batubara Bituminus Sumatera Selatan memiliki kandungan air dan *volatile matter* yang cukup tinggi tetapi memiliki kandungan karbon yang rendah. Jika dikorelasikan antara data proksimat dengan nilai kalori batubara menunjukkan bahwa batubara Bituminus Sumatera selatan termasuk di dalam kategori batubara muda (Singh, dkk., 2010).

Proses pencairan batubara tersebut dilakukan dengan metode NEDO dalam *reactor batch autoclave* 1 Liter dengan tekanan 12 MPa dan temperatur 450 °C selama 60 menit. Komposisi umpan yang digunakan dalam reaksi pencairan

*oil* sebagai pelarut, katalis limonite SH ( $\text{FeO}(\text{OH})\text{nH}_2\text{O}$ ), belerang sebagai co-katalis, dan gas  $\text{H}_2$ . Hasil perhitungan total umpan yang digunakan dalam pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan sebanyak 219.326 gram. Komposisi perhitungan tersebut dapat diamati pada Tabel 4.2.

Tahapan proses pencairan batubara dilakukan dengan memasukkan pelarut, batubara yang telah berukuran 200 mesh, katalis dan belerang secara berturut-turut ke dalam reaktor *autoclave* 1L. Penggunaan belerang dalam proses pencairan berfungsi untuk mengoptimalkan kontak antar reaktan. Kondisi reaksi diatur pada tekanan hidrogen 12 MPa, kecepatan motor pengaduk sebesar 500 rpm, dan temperatur *liquid* dicatat secara bertahap setiap 15 menit sekali hingga  $450^\circ\text{C}$ . Pada saat temperatur telah mencapai  $450^\circ\text{C}$ , dilakukan penahanan terhadap kondisi tersebut selama 60 menit untuk proses reaksi pencairan batubara. Hasil pencairan berupa dua jenis produk yaitu produk cair berupa bubur hitam (*slurry*) dan produk gas. Total produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan yang terukur sebanyak 214.99 gram (98.032% w/w), yang terdiri dari produk cair (*slurry*) sebesar 203.09 (92.975% w/w) dan produk gas sebesar 11.09 gram (5.057% w/w). Selama proses pencairan terdapat produk yang hilang sebanyak 4.316 gram (1.968% w/w) berupa produk cair (*slurry*) yang tertinggal di dalam *autoclave*. Hasil perhitungan total pencairan batubara Bituminus ditunjukkan pada Tabel 4.3.

Tabel 4.2 Komposisi umpan (*feed*) pada pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan

Komposisi	Umpan (g)				
	Batubara Bituminus	Pelarat HO	Katalis Limonit SH	Belarang	Gas H <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> O	6.16		0.57		6.73
Abu	1.19				1.19
Dafc	67.65				67.65
LO		0.93	0.03		0.96
MO		20.90	0.66		21.56
HO		111.77	3.51		115.28
CLB		0.000	0.00		0.00
Fe			0.89		0.89
<b>Total (g)</b>	<b>75.00</b>	<b>133.6</b>	<b>5.66</b>	<b>0.82</b>	<b>4.246</b>
					<b>219.306</b>



Tabel 4.3 Produk total pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan

Produk Pencairan Total	Jumlah Batubara Bituminous	
	Berat (g)	%wt
Produk Pencairan Total Terukur:	203.90	92.975
1. Produk Cair (Slurry)		
2. Gas (H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> dan H <sub>2</sub> S)	11.09	5.057
Produk Pencairan Total tidak Terukur	4.316	1.968
<b>Total</b>	<b>219.306</b>	<b>100</b>

Produk cair yang dihasilkan selanjutnya difraksinasi sedangkan produk gas dipindahkan ke dalam *sample bag* untuk keperluan analisa kromatografi gas. Pemisahan fraksi yang terkandung di dalam produk cair ditentukan berdasarkan titik didih menggunakan destilasi vakum. Hasil pemisahan tersebut berupa fraksi minyak nafta, *light oil*, *middle oil*, dan *heavy oil*. Fraksi nafta berupa uap yang terkondensasi dalam tabung perangkap destilasi. Fraksinasi minyak *light oil* terpisah pada temperatur 220 °C, *middle oil* terpisah pada temperatur 220-350 °C, dan fraksi *heavy oil* terpisah pada temperatur 350-538 °C. Berdasarkan titik didih dari masing – masing fraksi, urutan fraksi yang diperoleh dari paling ringan hingga paling berat, yaitu nafta, *light oil* (LO), *middle oil* (MO), *heavy oil* (HO) dan sisanya *Coal Liquid Bottom* (CLB). Fraksi nafta, *light oil*, dan *middle oil* hasil pencairan batubara mengandung senyawa-senyawa hidrokarbon yang identik dengan bahan bakar minyak bumi. Zou (1992), mengungkapkan bahwa fraksi nafta identik dengan bensin, *light oil* identik dengan kerosin, sedangkan *middle oil* identik dengan solar. Hasil fraksinasi produk cair batubara Bituminus, Sumatera Selatan ditunjukkan pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Hasil distilasi produk cair pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan

Slurry (g)	Produk Fraksinasi	Warna	Jumlah	
			Berat (g)	% wt
180.8	H <sub>2</sub> O	Tidak berwarna	7.2	3.98
	Nafta	Kuning bening	1.9	1.05
	LO	Kuning kecoklatan	9.8	5.42
	MO	Coklat kemerahan	74.3	41.2
	HO	Coklat gelap	63.5	35.12
	CLB	Hitam	24.1	13.33
<b>Total</b>			<b>108.8</b>	<b>100</b>

Tabel 4.4 menunjukkan bahwa total berat produk cair hasil fraksinasi sebanyak 108.8 gram. Produk dominan yang dihasilkan dari proses fraksinasi berupa fraksi *Middle oil* mencapai 74.3 gram (41.2% w/w) sedangkan produk minor berupa fraksi nafta mencapai 1.9 gram (1.05% w/w). Produk gas yang dihasilkan berupa senyawa CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> mencapai 11.09 gram (14.79% w/w). Jumlah fraksi minyak, gas dan residu yang dihasilkan pada suatu proses pencairan dapat dipengaruhi oleh faktor jumlah konsumsi hidrogen yang digunakan. Hal ini sesuai dengan penelitian Kouzu, et al, (2000) yang menganalisa korelasi jumlah konsumsi hidrogen yang digunakan terhadap jumlah gas, fraksi minyak, dan aspalten yang dihasilkan selama proses pencairan batubara sub-bituminus dari cekungan Tanito-Harum, Indonesia. Jumlah fraksi *light oil*, *middle oil* dan produk gas (metana, etana dan propana) yang dihasilkan mengalami

peningkatan seiring dengan meningkatnya konsumsi hidrogen selama proses pencairan. Namun sebaliknya terjadi penurunan jumlah fraksi *heavy oil* dan CLB yang dihasilkan seiring dengan meningkatnya konsumsi hidrogen.

Berdasarkan analisa Tabel 4.2, 4.3, dan 4.4 didapatkan korelasi kuantitatif antara fraksi hasil pencairan batubara Bituminus dan umpan yang ditunjukkan pada Tabel 4.5. Produk total hasil pencairan batubara Bituminus sebanyak 74.94 gram (99.92% w/w) dengan produk yang tidak terukur mencapai 0.06 gram (0.08% w/w). Distilat total yang dihasilkan dari proses pencairan batubara sebanyak 75.00 gram yang terdiri dari fraksi naptha sebanyak 2.03 gram (2.71% w/w), LO sebanyak 10.44 gram (13.92% w/w), MO sebanyak 64.22 gram (85.62% w/w) dan fraksi HO sebanyak -42.15 gram (-56.2% w/w). Fraksi *heavy oil* yang dihasilkan tercatat dalam jumlah minus karena pada temperatur tinggi membuat fraksi tersebut terkonversi ke dalam fraksi minyak yang lebih ringan (*middle oil*). Peningkatan temperatur selama proses pencairan batubara mengakibatkan terputusnya ikatan-ikatan eter atau gugus karboksil dari lipid pada organisme penyusun batubara sehingga menghasilkan produk hidrokarbon cair seperti yang terkandung dalam minyak bumi (Yoshida, dkk., 1985). Fraksi naftha, LO dan MO mengandung senyawa-senyawa hidrokarbon penyusun bahan bakar cair (Dooley, dkk., 2010).



Tabel 4.5 Produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan

Produk Pencairan	Berat (g)	% wt
Produk cair:		
a. H <sub>2</sub> O	1.56	2.08
b. Naptha	2.03	2.71
c. LO	10.44	13.92
d. MO	64.22	85.62
e. HO	-42.15	-56.2
f. CLB	27.75	37
<b>Sub Total</b>	<b>63.85</b>	<b>85.14</b>
Produk Gas:		
a. CO+CO <sub>2</sub>	1.17	1.56
b. C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	9.92	13.23
<b>Sub Total</b>	<b>11.09</b>	<b>14.79</b>
<b>Total</b>	<b>74.94</b>	<b>99.92</b>
<b>Berat yang tidak terukur</b>	<b>0.06</b>	<b>0.08</b>
<b>Total sample</b>	<b>75.00</b>	<b>100</b>

#### 4.2 Fraksinasi Minyak *Light oil* Produk Pencairan Batubara Bituminus, Sumatera Selatan

Penelitian ini dilakukan untuk menganalisa kandungan senyawa-senyawa hidrokarbon pada fraksi minyak nafta dan *light oil*. Nafta merupakan fraksi minyak teringan dari produk pencairan batubara dan tidak mengandung aspalten sehingga kandungan senyawanya dapat dikarakterisasi secara langsung menggunakan KG-SM (kromatografi gas – spektroskopi massa). Fraksi *light oil* merupakan produk pencairan batubara yang masih mengandung aspalten sehingga perlu dilakukan fraksinasi kembali sebelum dikarakterisasi.

Tahap awal proses fraksinasi terhadap minyak *light oil* adalah memisahkan aspalten yang merupakan pengotor dengan metode ekstraksi padat-cair. Pada tahap tersebut, dilakukan penambahan kloroform sebanyak 25 mL ke dalam 2 gram sampel

minyak *light oil*, lalu didiamkan selama 30 menit. Setelah proses pendiaman, ditambahkan 75 mL *n*-heksana ke dalam sampel tersebut kemudian didiamkan kembali selama 1 jam untuk mengendapkan kandungan aspalten batubara. Proses penambahan pelarut ke dalam sampel dan diaduk hingga terpisah kandungan aspaltennya.

Pada tahap selanjutnya, dilakukan ekstraksi cair-cair terhadap sampel minyak yang telah terbebas dari kandungan aspalten untuk memperoleh fraksi minyak netral. Proses ekstraksi tersebut dilakukan dengan cara menambahkan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% hingga diperoleh pH minyak mencapai 2 untuk memisahkan garam ataupun mineral-mineral yang bersifat basa dalam minyak. Garam-garam ataupun mineral yang bersifat asam dipisahkan menggunakan metode yang sama dengan menambahkan beberapa tetes NaOH 10% hingga pH minyak mencapai 12. Lapisan air dipisahkan sehingga diperoleh fraksi yang disebut fraksi minyak netral sebanyak 1.578 gram (78.9% w/w).

#### **4.3 Pemisahan Minyak Netral Fraksi *Light oil* Produk Pencairan Batubara Bituminus, Sumatera Selatan**

Ekstrak minyak netral yang dihasilkan pada proses sebelumnya, difraksinasi kembali untuk memisahkan fraksi alifatik, aromatik dan polar. Pemisahan tersebut dilakukan dengan metode fraksinasi kolom, menggunakan silika gel sebagai fasa diam. Eluen *n*-heksana, *n*-heksana:diklorometana (9:1 v/v) dan metanol secara berturut-turut digunakan sebagai pemisahan fraksi alifatik, aromatik dan polar. Metode pemisahan ini dilakukan berdasarkan perbedaan sifat kepolaran dari masing-masing senyawa yang terkandung dalam fraksi minyak. Pergantian eluen yang dilakukan selama proses fraksinasi dimonitoring menggunakan kromatografi lapis tipis (KLT) dibawah sinar UV.

Masing-masing fraksi yang diperoleh diuapkan pelarutnya menggunakan evaporator sehingga didapatkan fraksi kering. Fraksi aromatik dilakukan de-sulfurisasi terlebih dahulu

menggunakan serbuk Cu, kemudian diuapkan pelarutnya dengan cara yang sama. Fraksi alifatik, aromatik dan polar yang diperoleh dari proses fraksinasi tersebut adalah 0.483 gram (30.61% w/w), 0.1904 gram (12.07% w/w) dan 0.776 (49.18% w/w) secara berturut-turut.

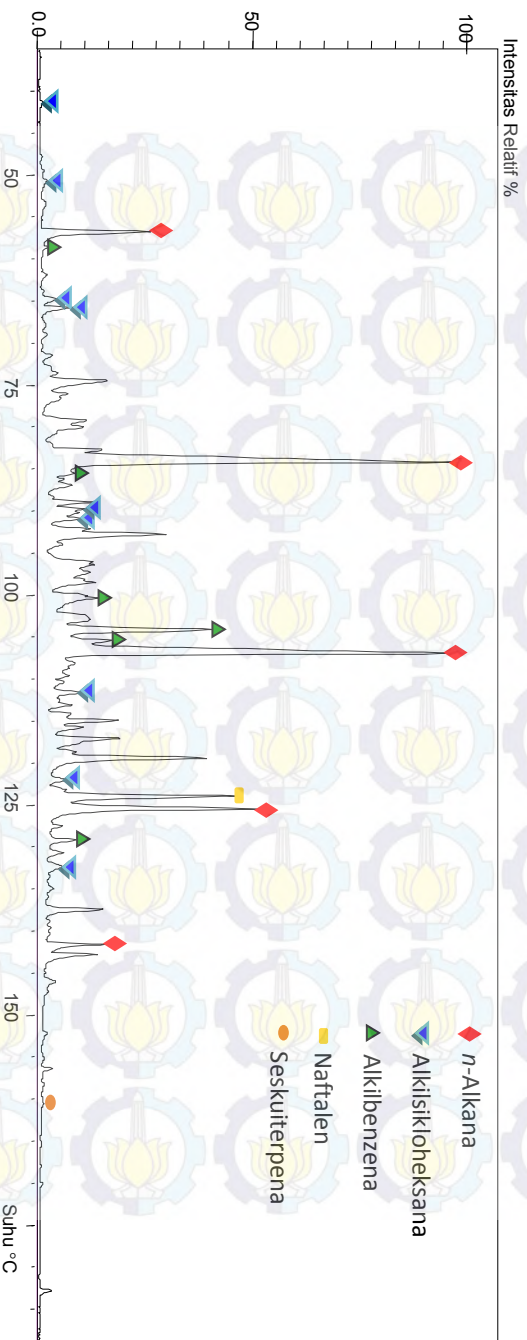
#### **4.4 Identifikasi Senyawa Penyusun Produk Hasil Pencairan Batubara**

Komposisi senyawa penyusun fraksi alifatik dan aromatik pada minyak *light oil* serta minyak nafta produk hasil pencairan batubara dikarakterisasi menggunakan Kromatografi Gas - Spektroskopi Massa (KG-SM) SHIMADZU QP2010S. Hasil analisa KG-SM diperoleh berupa kromatogram selanjutnya dielusidasi untuk mengetahui komponen penyusunnya.

##### **4.4.1 Komposisi Senyawa Hidrokarbon Fraksi Minyak Nafta Batubara Bituminus**

Analisa KG-SM terhadap fraksi minyak nafta sebagai produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan bertujuan untuk mengetahui komponen senyawa penyusunnya. Hasil analisa KG-SM terhadap fraksi minyak nafta ditunjukkan oleh kromatogram total yang disajikan pada Gambar 4.1.



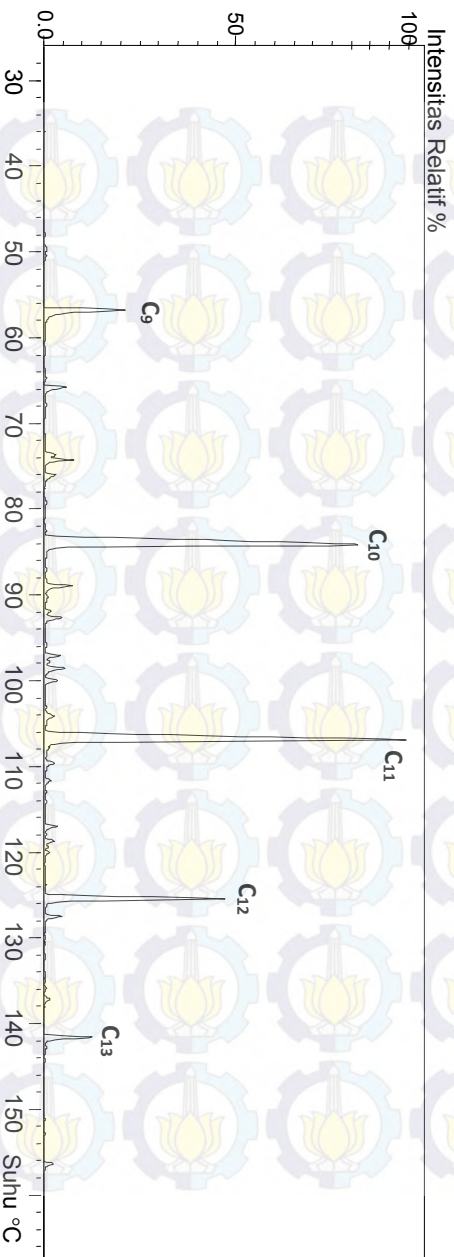


**Gambar 4.1** Kromatogram total minyak nafta, produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Program temperatur oven 50 °C (ditanah 5 menit), 50-300 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit.

### ***Senyawa $n$ -Alkana***

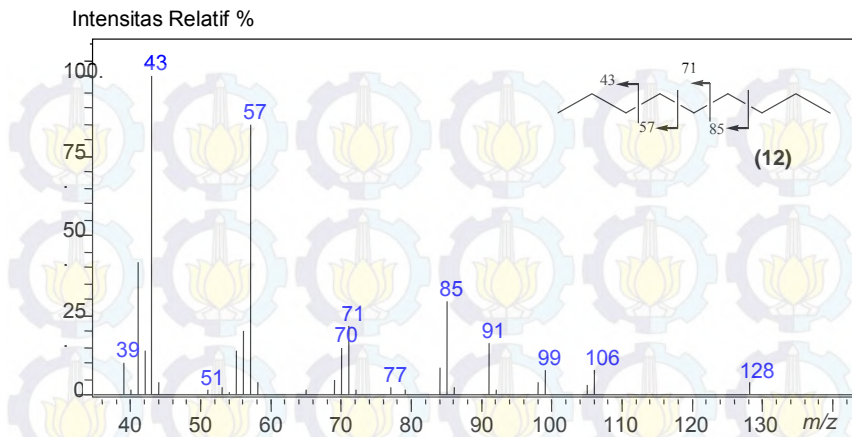
Kandungan senyawa  $n$ -alkana pada fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan, diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  57 yang merupakan fragmen khas pada senyawa  $n$ -alkana. Fragmen-fragmen puncak yang dihasilkan pada Gambar 4.2 diekstrak dari kromatogram total yang ditunjukkan pada Gambar 4.1. Puncak-puncak senyawa  $n$ -alkana yang terdapat dalam fragmentogram dieksplorasi lebih lanjut untuk proses elusidasi struktur berdasarkan spektrum massanya.

Senyawa  $n$ -alkana memiliki spektrum massa dengan pola yang khas, dimana akan terjadi penurunan intensitas puncak dari fragmen ion  $m/z$  57 secara berkala pada  $m/z$  71, 85, 99 dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan yang menunjukkan lepasnya gugus metilen ( $-\text{CH}_2-$ ) hingga mencapai ion molekuler senyawa (Silverstein, 1986). Beberapa spektrum massa senyawa  $n$ -alkana ditunjukkan pada Gambar 4.3, 4.4 dan 4.5.

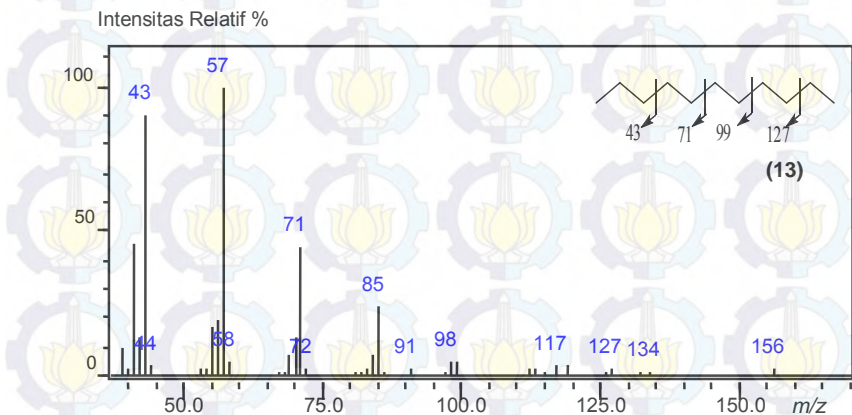


Gambar 4.2 Fragmentogram  $m/z$  57 senyawa  $n$ -alkan fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Program temperatur oven 50 °C (dihahan 5 menit), 50-300 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit.

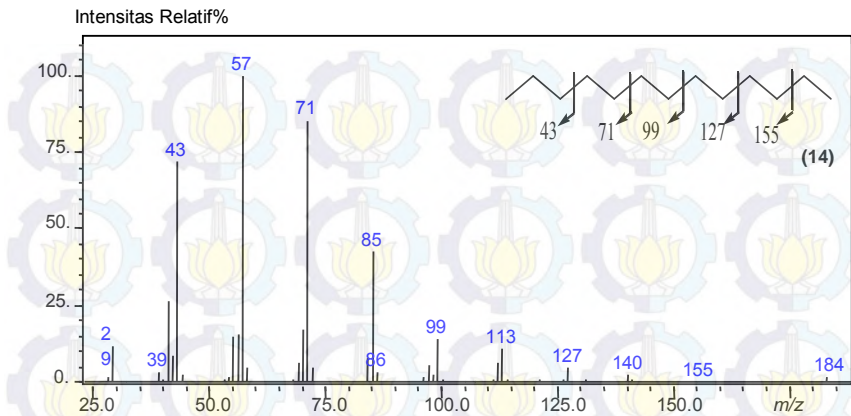




Gambar 4.3 Spektrum massa puncak  $C_9$  senyawa  $n$ -alkana fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan.

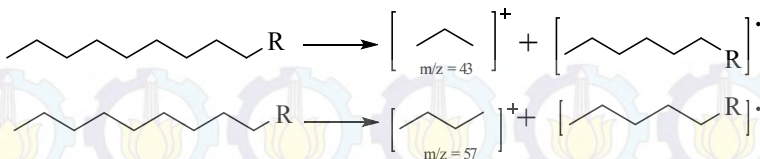


Gambar 4.4 Spektrum massa puncak  $C_{11}$  senyawa  $n$ -alkana fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan.



Gambar 4.5 Spektrum massa puncak  $C_{13}$  senyawa  $n$ -alkana fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan.

Hasil elusidasi terhadap spektrum massa Gambar 4.3, 4.4 dan Gambar 4.5 menunjukkan adanya pola yang linier pada  $m/z$  43 dan 57 (sebagai puncak dasar), selanjutnya terjadi penurunan secara berkala pada intensitas puncak  $m/z$  71, 85, 99 dan seterusnya. Penambahan 14 satuan menunjukkan lepasnya gugus  $(CH_2)^+$  dan diakhiri dengan penambahan 15 satuan yang disebabkan oleh lepasnya gugus  $(CH_3)^+$ . Pola fragmen tersebut merupakan pola yang khas untuk fragmen ion senyawa  $n$ -alkana. Munculnya  $m/z$  57 sebagai puncak dasar merupakan akibat dari lepasnya gugus  $(C_4H_9)^+$ . Pola fragmentasi senyawa  $n$ -alkana ditunjukkan pada Gambar 4.6.



Gambar 4.6 Pola fragmentasi *n*-alkana

Terdeteksinya  $m/z$  128 pada spektrum massa Gambar 4.3,  $m/z$  156 pada spektrum massa Gambar 4.4 dan  $m/z$  184 pada spektrum massa Gambar 4.5 sebagai ion molekuler menunjukkan tidak adanya ketidakjenuhan, hal tersebut sesuai untuk senyawa *n*-alkana. Senyawa - senyawa yang terdeteksi pada spektrum massa Gambar 4.3, 4.4 dan 4.5 secara berturut-turut adalah senyawa C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> (*n*-nonana) (**12**), C<sub>11</sub>H<sub>24</sub> (*n*-undekana) (**13**) dan C<sub>13</sub>H<sub>28</sub> (*n*-tridekana) (**14**).

Elusidasi yang sama dengan spektrum massa puncak 9 (Gambar 4.2), 11 (Gambar 4.4) dan 13 (Gambar 4.5) juga dilakukan terhadap puncak 9-13 pada fragmentogram  $m/z$  57 (Gambar 4.2). Hasil elusidasi terhadap puncak-puncak tersebut secara keseluruhan menunjukkan adanya distribusi homolog senyawa *n*-alkana fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan pada rentang C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>.

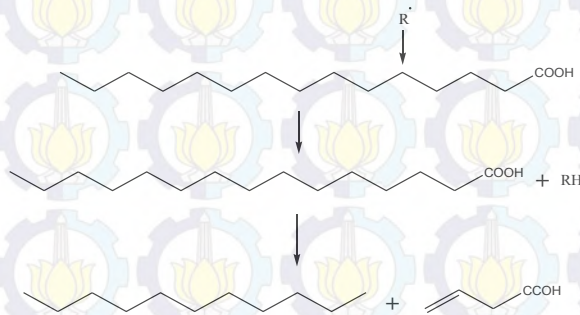
Hasil elusidasi terhadap puncak-puncak pada fragmentogram  $m/z$  57 (Gambar 4.2) menunjukkan bahwa sebaran *n*-alkana pada fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan tersusun atas karbon rantai pendek (C<20). Keberadaan senyawa *n*-alkana rantai pendek dalam fraksi minyak nafta memberikan informasi bahwa senyawa tersebut diduga berasal dari reaksi reduksi asam lemak atau *thermoc cracking* *n*-alkana rantai panjang serta dapat juga merupakan salah satu produk pirolisa senyawa campuran *n*-alkana C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub> (Dong dkk., 1987; Burkle, 2011). Tahapan proses pembentukan senyawa *n*-alkana melalui reaksi reduksi yaitu dimulai dari reaksi kondensasi kepala-kepala dari 2 asam lemak, diikuti dengan dekarboksilasi menjadi keton, reduksi



menghasilkan alkohol sekunder, kemudian dehidrasi dan reduksi menghasilkan *n*-alkana (Bakar et al., 2011). Kissin (1990) menemukan adanya distribusi *n*-alkana rantai pendek ( $C_6$ - $C_9$ ) dalam minyak bumi atau produk pencairan batubara. Keberadaan senyawa *n*-alkana pada rentang tersebut dinyatakan berasal dari *thermocracking*  $n$ - $C_{22}$ - $H_{46}$  pada suhu  $350^\circ\text{C}$ , ataupun dari reaksi reduksi asam lemak. Penelitian Mango (1997) juga menemukan distribusi senyawa *n*-alkana rantai pendek dalam minyak bumi seperti *n*-heptana dan *n*-oktana, dimana senyawa tersebut merupakan hasil *cracking* *n*-pentadekana pada temperatur dan tekanan tinggi. Reaksi *thermocracking* *n*-alkana rantai panjang dan reduksi asam lemak ditunjukkan pada Gambar 4.7 dan 4.8 secara berturut-turut.



Gambar 4.7 Mekanisme Reaksi *thermocracking* *n*-alkana rantai panjang



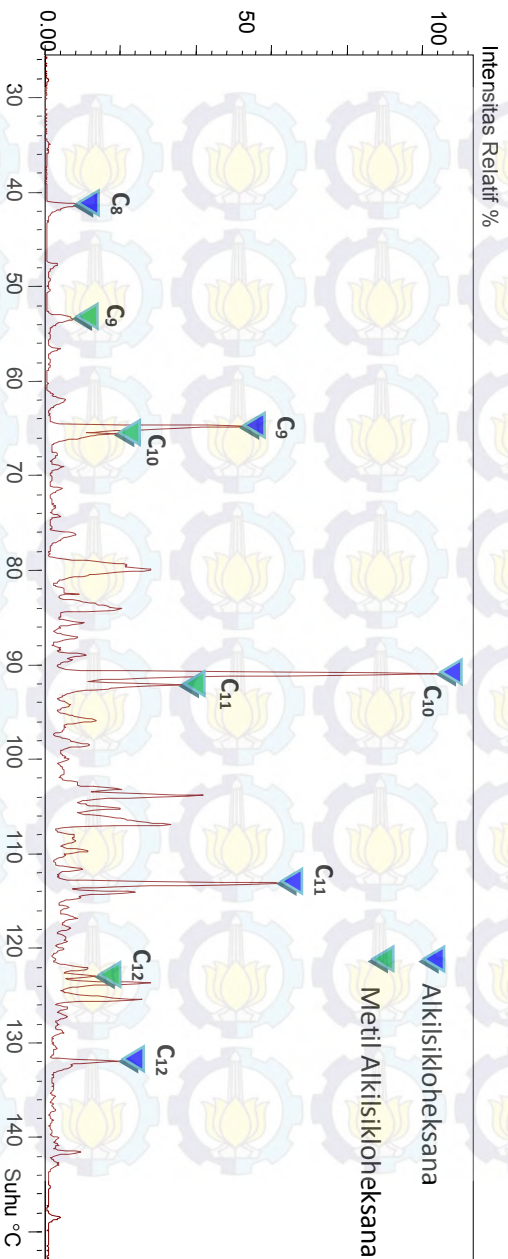
Gambar 4.8 Reaksi pembentukan *n*-alkana dari reduksi asam lemak

Kajian terhadap senyawa biomarka batubara Bituminus, Sumatera Selatan, menyimpulkan bahwa distribusi senyawa *n*-alkana adalah pada rentang  $C_{11}$ - $C_{33}$  yang didominasi oleh rantai karbon panjang (Soesilowati, 2006). Mengacu pada data biomarka tersebut dapat diduga bahwa senyawa asal atau *prekursor* pembentuk karbon rantai pendek pada fraksi nafta produk pencairan batubara berasal dari *thermocracking n*-alkana rantai panjang senyawa asal penyusun batubara.

Informasi lain yang dapat diperoleh dari elusidasi tersebut adalah sebaran *n*-alkana dalam fraksi minyak nafta pada rentang karbon  $C_9$ - $C_{13}$  menunjukkan bahwa fraksi minyak tersebut berpotensi sebagai bahan bakar kerosin (Collins, 2007). Hasil identifikasi dan kajian terhadap senyawa *n*-alkana, maka dapat disimpulkan bahwa senyawa *n*-alkana dalam fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan dimungkinkan berasal dari reaksi *thermocracking n*-alkana rantai panjang penyusun batubara dan fraksi minyak ini berpotensi sebagai bahan bakar kerosin.

### ***Senyawa Alkil sikloheksana***

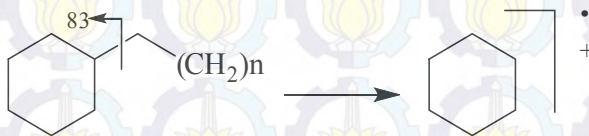
Senyawa alkil sikloheksana pada fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan, diidentifikasi berdasarkan fragmentogram *m/z* 83 yang ditunjukkan pada Gambar 4.9. Puncak-puncak senyawa alkil sikloheksana yang terdapat dalam fragmentogram tersebut dieksplorasi lebih lanjut untuk proses elusidasi struktur berdasarkan spektrum massanya.



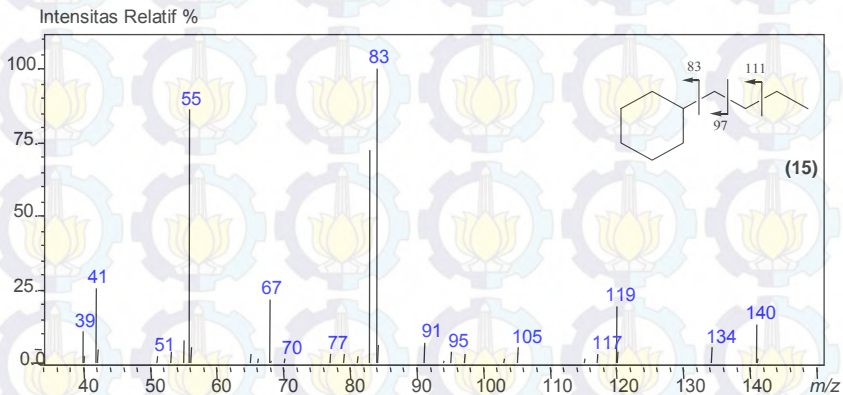
Gambar 4.9 Fragmentogram  $m/z$  83 senyawa alkil sikloheksana fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Program temperatur oven 50 °C (ditanah 5 menit), 50-300 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit.



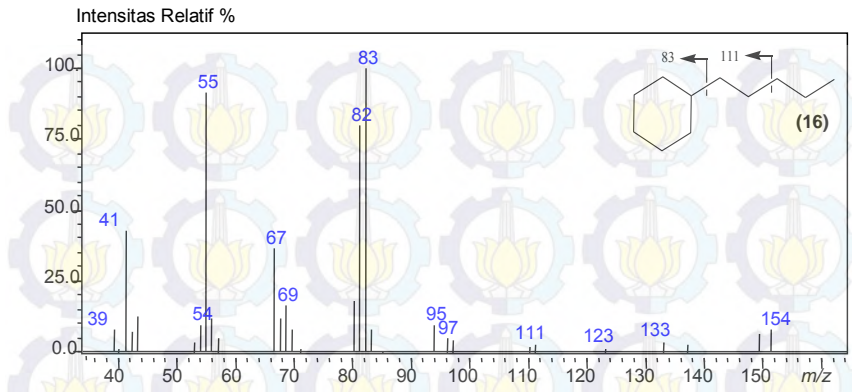
Senyawa alkil sikloheksana memiliki spektrum massa yang khas, yaitu teridentifikasinya fragmen ion pada  $m/z$  83 sebagai puncak dasar dan selanjutnya terjadi penambahan 14 satuan akibat adanya penambahan gugus metilen sebagai alkil. Puncak dasar pada  $m/z$  83 terjadi akibat lepasnya gugus  $(C_6H_{11})^+$ . Cincin sikloheksana akan cenderung melepaskan rantai sampingnya pada posisi ikatan- $\alpha$  sehingga muatan positif akan berada pada fragmen cincin siklo (Silverstein, 1986). Fragmentasi senyawa alkil sikloheksana ditunjukkan pada Gambar 4.10 dan spektrum massa senyawa alkil sikloheksana ditunjukkan pada Gambar 4.11 serta 4.12.



Gambar 4.10 Pola fragmentasi pada alkil sikloheksana



Gambar 4.11 Spektrum massa puncak  $C_{10}$  senyawa alkil sikloheksana fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan

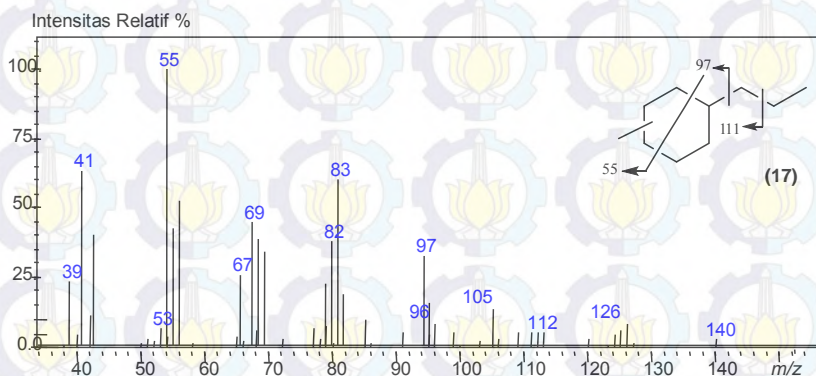


Gambar 4.12 Spektrum massa puncak  $C_{11}$  senyawa alkil sikloheksana fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan

Hasil elusidasi terhadap spektrum massa pada Gambar 4.11 dan Gambar 4.12 mengidentifikasi adanya puncak pada  $m/z$  55, 69, 83 sebagai puncak dasar akibat lepasnya gugus  $(C_6H_{11})^+$  (seperti pada Gambar 4.9) serta  $m/z$  97, 111, 125 dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan seiring adanya penambahan gugus metilen ( $CH_2$ ) yang membentuk pola linier seperti pada senyawa *n*-alkana. Terdeteksinya  $m/z$  140 pada spektrum massa Gambar 4.11 dan  $m/z$  154 pada spektrum massa Gambar 4.12 sebagai ion molekuler menunjukkan adanya satu ketidakjenuhan pada struktur tersebut, dan fragmentasi pada  $m/z$  83 sebagai puncak dasar menunjukkan bahwa ketidakjenuhan pada struktur senyawa ini berasal dari cicin siklik 6. Hal tersebut sesuai untuk senyawa alkil sikloheksana, maka senyawa yang terdeteksi pada spektrum massa Gambar 4.11 dan 4.12 secara berturut-turut adalah senyawa  $C_{10}H_{20}$  (butilsikloheksana) (15) dan  $C_{11}H_{22}$  (pentilsikloheksana) (16). Elusidasi yang sama dengan spektrum massa puncak 10

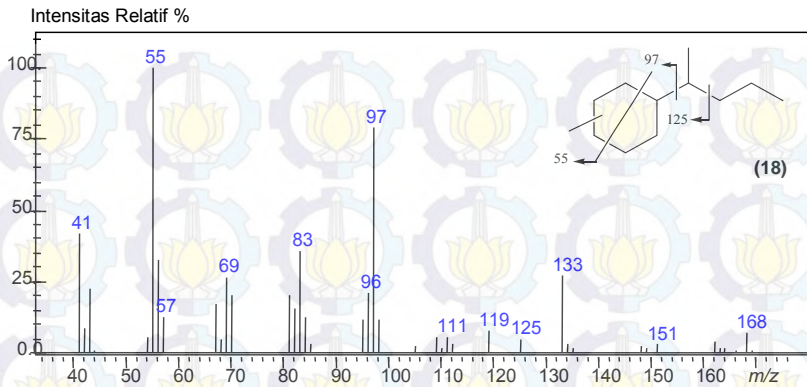
(Gambar 4.11) dan puncak 11 (Gambar 4.12) juga dilakukan terhadap puncak 8-12 pada fragmentogram  $m/z$  83 (Gambar 4.9). Hasil elusidasi terhadap puncak-puncak tersebut secara keseluruhan menunjukkan adanya distribusi homolog senyawa alkil sikloheksana fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan pada rentang  $C_8$ - $C_{12}$ .

Identifikasi lebih lanjut pada fragmentogram  $m/z$  83 memberikan informasi adanya senyawa turunan alkil sikloheksana yang memiliki fragmen ion pada  $m/z$  55 sebagai puncak dasar, 69, 83 dan 97 serta selanjutnya terjadi penambahan 14 satuan akibat adanya penambahan gugus metilen sebagai alkil. Beberapa spektrum massa senyawa metil alkilsikloheksana ditunjukkan pada Gambar 4.13 dan 4.14.



Gambar 4.13 Spektrum massa puncak  $C_{10}$  senyawa alkil sikloheksana fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan





Gambar 4.14 Spektrum massa puncak  $C_{12}$  senyawa alkil sikloheksana fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan

Hasil elusidasi terhadap spektrum massa pada Gambar 4.13 dan Gambar 4.14 mengidentifikasi adanya puncak dasar pada  $m/z$  55 akibat lepasnya gugus  $(C_7H_{13})^+$ . Seperti yang terjadi pada spectrum massa Gambar 4.12, dimana cincin metil sikloheksana akan terfragmentasi dan bermuatan positif (Silverstein, 1986). Fragmentasi tersebut khas untuk senyawa metil alkilsikloheksana.

Terdeteksinya  $m/z$  140 pada spektrum massa Gambar 4.13 dan  $m/z$  168 pada spektrum massa Gambar 4.14 sebagai ion molekuler menunjukkan bahwa senyawa tersebut secara berturut-turut adalah  $C_{10}H_{20}$  (metil-propil-sikloheksana) (17) dan  $C_{12}H_{24}$  (metil(penta-2-il)sikloheksana) (18). Elusidasi yang sama juga dilakukan terhadap puncak 9-12 pada fragmentogram  $m/z$  83 (Gambar 4.8). Hasil elusidasi terhadap beberapa puncak tersebut secara keseluruhan menunjukkan adanya distribusi homolog senyawa metil alkilsikloheksana fraksi minyak nafta produk

pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan pada rentang C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>.

Distribusi senyawa alkil sikloheksana C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub> dalam fraksi minyak nafta diperkirakan berasal dari *thermoc cracking* senyawa precursor *n*-alkana rantai panjang (C<sub>17</sub>-C<sub>33</sub>) maupun *n*-keton jenuh (C<sub>20</sub>, C<sub>26</sub>, C<sub>28</sub> dan C<sub>38</sub>) pada temperatur dan tekanan tinggi selama proses pencairan. Alkilsikloheksan dapat terbentuk dari perubahan kimia atau perubahan termal prekursor asiklik (Kening, 2000), *n*-alkil keton rantai panjang (Dong, dkk., 1993) dan rantai panjang *n*-alkana (Kissin, 1990). Hal tersebut diperkuat dengan tidak ditemukannya senyawa alkil sikloheksana dalam senyawa biomarka batubara Bituminus, Sumatera Selatan (Soesilowati, 2006). Secara umum, senyawa alkil sikloheksana dan turunannya merupakan komponen utama penyusun fraksi hidrokarbon alifatik dalam minyak mentah, batubara dan produk pencairan (Kissin, 1990). Penelitian terhadap fraksi minyak *light oil* produk pencairan batubara bituminus Shenhua Shangwan menemukan adanya senyawa alkil sikloheksana dan metil alkilsikloheksana. Kedua senyawa itu termasuk dalam kelompok *naphthene*, yang merupakan senyawa utama dalam minyak bumi dan produk pencairan batubara (Gao, 2008; Speight, 1991). Keberadaan senyawa alkil sikloheksana pada rentang karbon C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> menunjukkan bahwa fraksi minyak nafta berpotensi sebagai bahan bakar kerosin karena senyawa alkilsikloheksana pada rentang karbon C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub> yang terdapat dalam produk pencairan batubara merupakan salah satu kelompok senyawa *naphthene* penyusun bahan bakar kerosin (Pereira dan Pasa, 2006).

Berdasarkan hasil identifikasi dan kajian terhadap senyawa alkil sikloheksana maka dapat disimpulkan bahwa sebaran senyawa alkil sikloheksana dan turunannya dalam fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan diperkirakan berasal dari *n*-alkana rantai panjang yang mengalami reaksi siklisasi pada temperatur dan tekanan tinggi selama proses pencairan. Senyawa tersebut merupakan kelompok

senyawa *naphthene* sehingga fraksi minyak ini berpotensi sebagai bahan bakar kerosin.

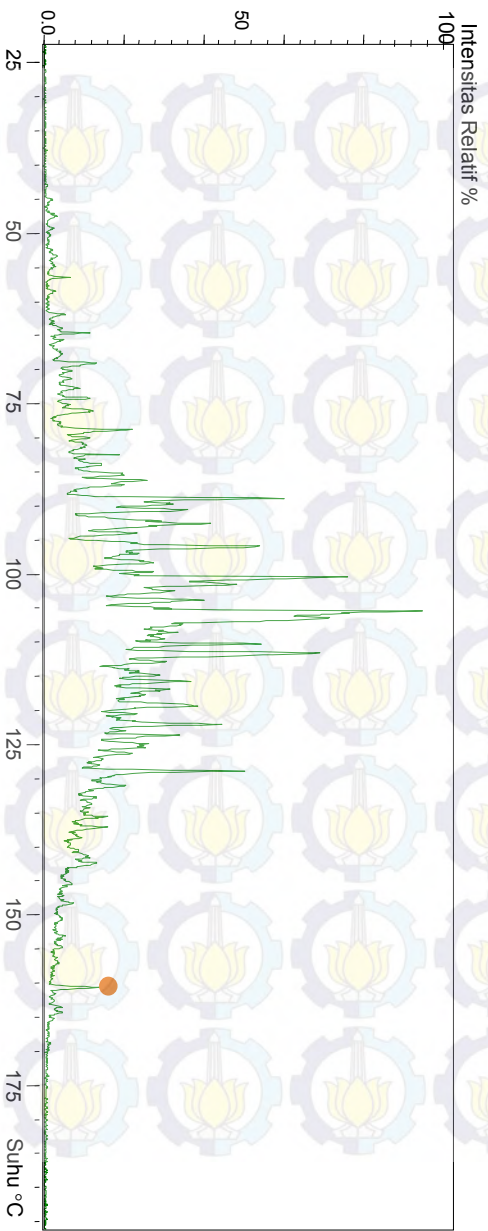
### ***Senyawa Seskuitertena***

Senyawa seskuitertena pada fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  109 yang ditunjukkan pada Gambar 4.15. Indentifikasi terhadap keberadaan senyawa seskuitertena dilakukan berdasarkan puncak-puncak pada spektrum massa dengan fragmen ion pada  $m/z$  95, 109 (puncak dasar), 165 dan 208 (ion molekul). Spektrum massa senyawa seskuitertena ditunjukkan pada Gambar 4.16.

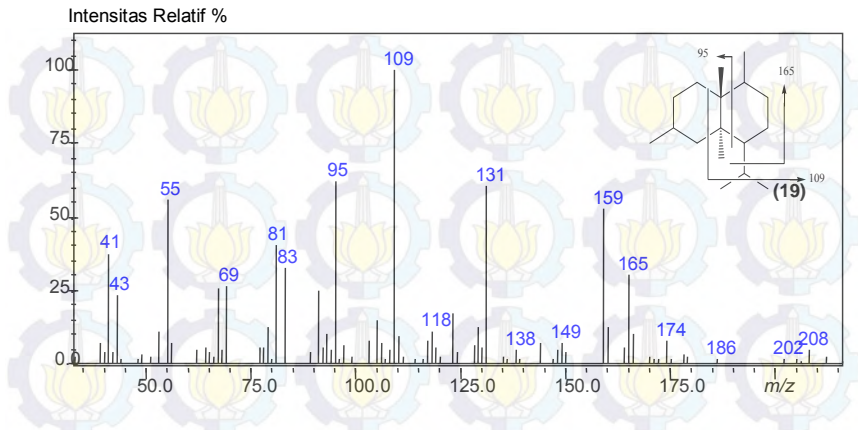
Elusidasi spektrum massa pada Gambar 4.16 mengidentifikasi adanya puncak pada fragmen ion  $m/z$  95, 109 (puncak dasar), 165 serta 208 sebagai ion molekuler. Pola fragmentasi tersebut merupakan fragmen ion yang khas bagi senyawa trans kadinana. Teridentifikasinya fragmen ion pada  $m/z$  109 sebagai puncak dasar diakibatkan oleh lepasnya gugus  $(C_9H_{17})^+$ . Fragmen ion  $m/z$  208 yang terdeteksi sebagai ion molekuler menunjukkan adanya dua derajat ketidak jenuhan. Hal tersebut sesuai dengan struktur senyawa kadinana yang memiliki dua buah cincin siklik. Interpretasi spektrum tersebut merupakan senyawa transkadinan,  $C_{15}H_{28}$  (**19**) yang tergolong dalam senyawa bisiklik seskuitertena.

Keberadaan senyawa trans kadinana dalam fraksi minyak nafta, meningidaksikan bahwa fraksi minyak tersebut berpotensi sebagai bahan bakar. Hal tersebut sesuai dengan pernyataan Speight (1991), yang mengungkapkan bahwa senyawa bisiklik alkana seperti kadinana merupakan salah satu kelompok senyawa *naphthene* lainnya yang terdapat dalam bahan bakar cair. Keberadaan senyawa ini dalam produk pencairan diperkirakan berasal dari senyawa awal penyusun batubara.





Gambar 4.15 Fragmentogram  $m/z$  109 senyawa seskuiterpena fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Program temperatur oven 50 °C (ditanah 5 menit), 50-300 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit.



Gambar 4.16 Spektrum massa senyawa seskuiterpena fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan

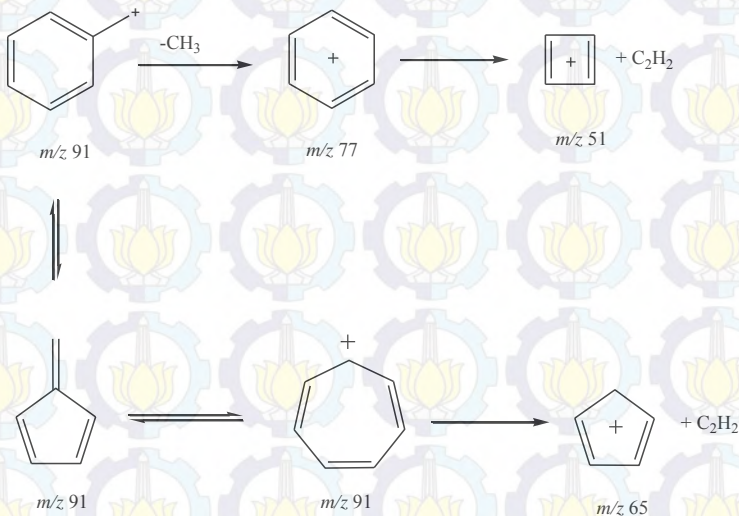
Hal tersebut diperkuat dengan ditemukannya senyawa seskuiterpena dalam biomarka batubara Bituminus, Sumatera Selatan (Soesilowati, 2006). Senyawa ini merupakan hasil produk katalitik  $C_{15}$  dari reaksi pirolisa resin pada tanaman dammar, seperti halnya senyawa trans kadinana yang terdapat dalam minyak mentah dan sedimen Asia Tenggara (van Aarsen dkk., 1990).

Hasil analisa terhadap senyawa trans kadinana dalam fraksi nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan, menunjukkan bahwa keberadaan senyawa tersebut berasal dari senyawa awal pembentuk batubara dan memberikan informasi bahwa fraksi minyak ini memiliki potensi untuk dapat digunakan sebagai bahan bakar cair.

### Senyawa Alkil Benzena

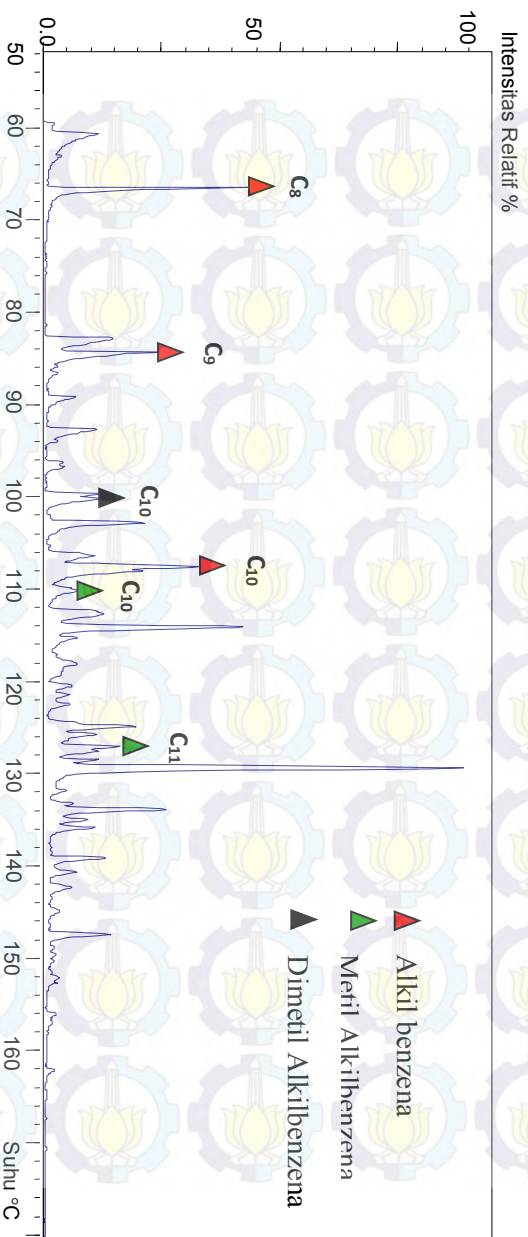
Senyawa alkil benzena pada fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan, diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  91 yang ditunjukkan pada Gambar 4.17. Puncak-puncak senyawa alkil benzena yang terdapat dalam fragmentogram tersebut dieksplorasi lebih lanjut untuk proses elusidasi struktur berdasarkan spektrum massanya.

Senyawa alkil benzena memiliki spektrum massa yang khas, yaitu teridentifikasinya fragmen ion  $m/z$  91 sebagai puncak dasar dan terjadi penambahan 14 satuan akibat adanya penambahan gugus metilen sebagai alkil. Puncak dasar pada  $m/z$  91 terjadi akibat lepasnya gugus  $(C_8H_8)^+$ , dimana ion tropilium akan cenderung lepas dan bermuatan positif (Tuo, 2010). Fragmentasi senyawa alkil benzena ditunjukkan pada Gambar 4.18. Beberapa spektrum massa senyawa alkil sikloheksana ditunjukkan pada Gambar 4.19 dan 4.20.

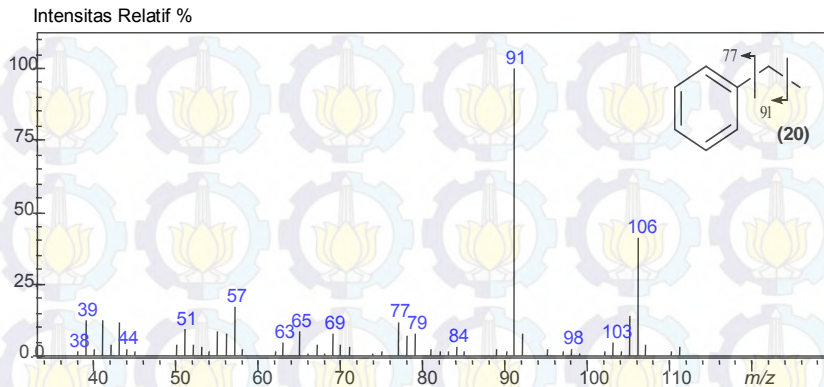


Gambar 4.18 Pola fragmentasi senyawa alkil benzena

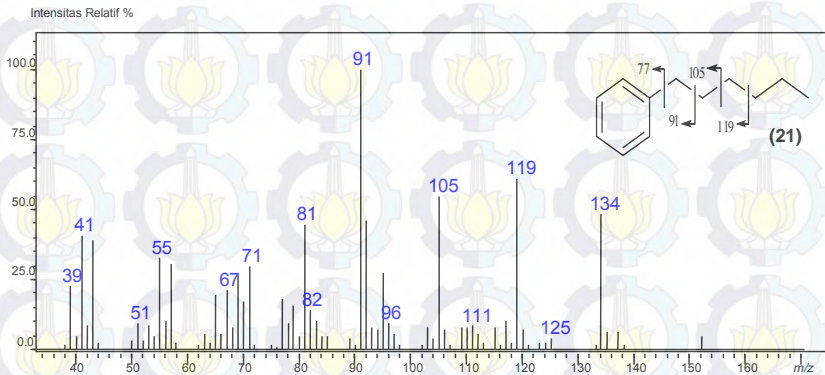




Gambar 4.17 Fragmentogram  $m/z$  91 senyawa alkil benzena fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Program temperatur oven 50 °C (ditahan 5 menit), 50-300 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit.



Gambar 4.19 Spektrum massa puncak C<sub>8</sub> senyawa alkil benzena fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan



Gambar 4.20 Spektrum massa puncak C<sub>10</sub> senyawa alkil benzena fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan

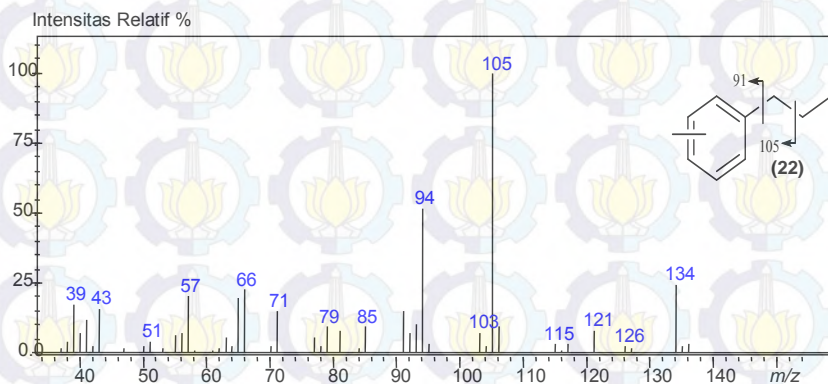
Hasil elusidasi terhadap spektrum massa pada Gambar 4.19 dan Gambar 4.20 menunjukkan adanya puncak pada  $m/z$  51, 65, 77 dan 91 sebagai puncak dasar akibat lepasnya gugus  $(C_7H_7)^+$  (seperti pada Gambar 4.18) serta  $m/z$  105, 119 dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan seiring adanya penambahan gugus metilen ( $CH_2$ ) yang membentuk pola linier seperti pada senyawa *n*-alkana.

Terdeteksinya  $m/z$  106 pada spektrum massa Gambar 4.19 dan  $m/z$  152 pada spektrum massa Gambar 4.20 sebagai ion molekuler menunjukkan adanya empat ketidakjenuhan pada struktur tersebut. Identifikasi pada puncak  $m/z$  91 sebagai puncak dasar menunjukkan bahwa ketidakjenuhan pada struktur senyawa ini berasal dari tiga ikatan rangkap dan satu cincin siklik, yang sesuai untuk senyawa alkil benzena. Berdasarkan hal itu, maka senyawa yang terdeteksi pada spektrum massa Gambar 4.19 dan 4.20 secara berturut-turut adalah senyawa  $C_8H_{10}$  (etilbenzena) (**20**) dan  $C_{10}H_{14}$  (heptilbenzena) (**21**). Elusidasi yang sama juga dilakukan terhadap puncak 9 pada fragmentogram  $m/z$  83 (Gambar 4.17). Hasil elusidasi terhadap puncak-puncak tersebut secara keseluruhan menunjukkan adanya distribusi homolog senyawa alkil benzena fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan pada rentang  $C_8$ - $C_{10}$ .

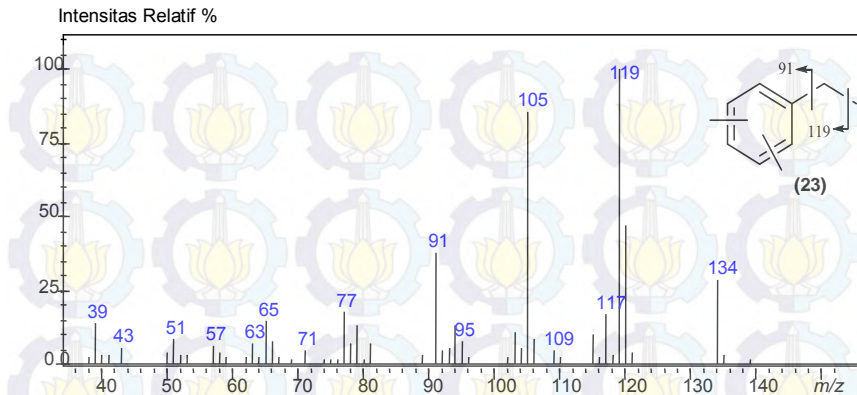
Elusidasi terhadap fragmentogram  $m/z$  91 mengidentifikasi keberadaan senyawa turunan alkil benzena yang memiliki fragmen ion pada  $m/z$  91, 119, 105 sebagai puncak dasar dan selanjutnya terjadi penambahan 14 satuan akibat adanya penambahan gugus metilen sebagai alkil. Puncak dasar pada  $m/z$  105 terbentuk akibat lepasnya gugus  $(C_8H_9)^+$ . Fragmentasi tersebut terjadi pada karbon- $\alpha$  dari rantai alkil pada metil benzena, yang merupakan fragmen ion stabil pada gugus benzena. Fragmen tersebut khas bagi senyawa metil alkilbenzena. Spektrum massa senyawa metil alkilbenzena ditunjukkan pada Gambar 4.21. Turunan senyawa benzena yang lain juga



teridentifikasi dalam fraksi minyak nafta yaitu senyawa dengan fragmen ion pada  $m/z$  91, 105 serta 119 sebagai puncak dasar dan selanjutnya terjadi penambahan 14 satuan akibat adanya penambahan gugus metilen sebagai alkil. Fragmentasi pada senyawa ini sama dengan fragmentasi yang terjadi pada senyawa alkil benzena dan turunan lainnya, yaitu terjadi pada karbon- $\alpha$  rantai alkil dari benzena. Fragmentasi ini khas bagi senyawa dimetil alkil benzene dan spektrum massa senyawa dimetil alkil benzena ditunjukkan pada Gambar 4.22.



Gambar 4.21 Spektrum massa puncak  $C_{10}$  turunan senyawa alkil benzena fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan



Gambar 4.22 Spektrum massa puncak  $C_{10}$  turunan senyawa alkil benzena fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan

Hasil elusidasi terhadap spektrum massa pada Gambar 4.21 menunjukkan adanya puncak pada  $m/z$  51, 65, 77, 91, 105 sebagai puncak dasar akibat lepasnya gugus  $(C_8H_9)^+$ , serta 119 dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan seiring adanya penambahan gugus metilen ( $CH_2$ ) yang membentuk pola linier seperti pada senyawa *n*-alkana. Terdeteksinya  $m/z$  134 pada spektrum massa Gambar 4.21 sebagai ion molekuler menunjukkan adanya empat ketidakjenuhan pada struktur tersebut yang berasal dari tiga ikatan rangkap dan satu cincin siklik pada benzena. Berdasarkan hal itu, maka senyawa yang terdeteksi pada spektrum massa Gambar 4.21 adalah senyawa metil alkil benzena  $C_{10}H_{14}$  (metil-propilbenzena) (22). Elusidasi yang sama juga dilakukan terhadap puncak 11 pada fragmentogram  $m/z$  91 turunan senyawa alkil benzena (Gambar 4.17). Hasil elusidasi terhadap puncak tersebut secara keseluruhan menunjukkan adanya distribusi homolog senyawa metil alkil benzena fraksi

minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan pada rentang  $C_{10}$  dan  $C_{11}$ .

Metode elusidasi yang sama juga dilakukan terhadap turunan senyawa alkil benzena lainnya yang ditunjukkan pada Gambar 4.22. Fragmentasi yang terjadi pada spektrum massa senyawa tersebut menunjukkan adanya puncak pada  $m/z$  51, 65, 77, 91, 105, 119 sebagai puncak dasar akibat lepasnya gugus  $(C_9H_{11})^+$  dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan seiring adanya penambahan gugus metilen ( $CH_2$ ) yang membentuk pola linier seperti pada senyawa *n*-alkana. Pola tersebut merupakan fragmentasi yang khas bagi senyawa dimetil alkil benzena, yang memiliki empat ketidakjenuhan pada strukturnya. Ketidakjenuhan tersebut terdiri dari tiga ikatan rangkap dan satu cincin siklik pada benzena. Teridentifikasinya  $m/z$  134 pada spektrum massa Gambar 4.22 sebagai ion molekuler menunjukkan bahwa senyawa tersebut adalah  $C_{10}H_{14}$  (dimetil-etilbenzena) (23).

Keberadaan senyawa alkil benzena pada fraksi minyak nafta diperkirakan berasal dari reaksi aromatisasi alkilsikloheksana selama proses pembatubaraan sehingga dapat dikatakan bahwa senyawa ini berasal dari senyawa asal penyusun batubara (Dong dkk., 1993). Distribusi senyawa alkil benzena dan turunannya mengindikasikan bahwa fraksi minyak nafta berpotensi menjadi bahan bakar cair. Dooley dkk., (2010) mengungkapkan bahwa bahan bakar bensin, jet dan solar tersusun atas campuran senyawa kompleks yang terdiri dari paraffin, olefin, *naphthene* dan aromatik. Senyawa aromatik dalam bahan bakar cair dapat berupa turunan senyawa mono-, di- dan tri-sikloaromatik.

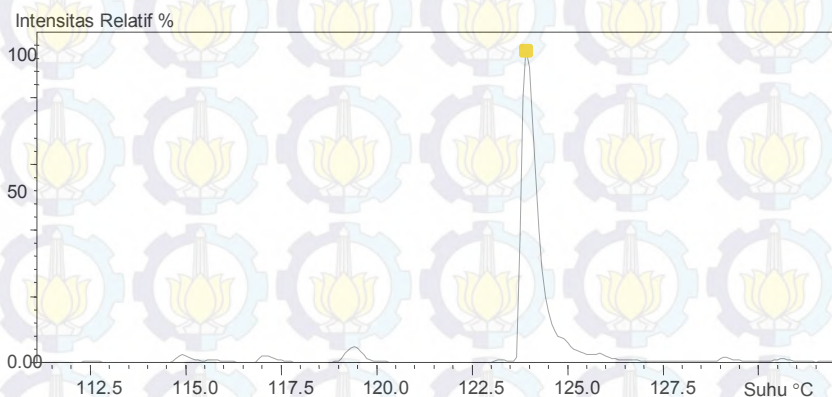
Hasil identifikasi dan kajian terhadap senyawa alkil benzena dan turunannya dalam fraksi nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan, menunjukkan bahwa keberadaan senyawa tersebut berasal dari reaksi aromatisasi alkil sikloheksana yang merupakan senyawa awal pembentuk batubara.



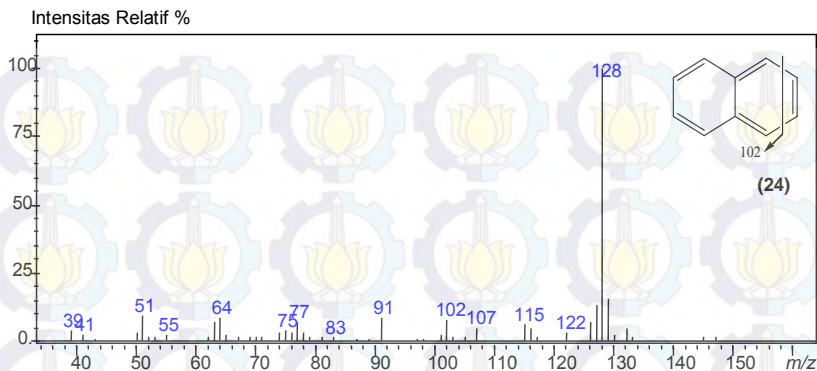
keberadaan senyawa ini juga menunjukkan bahwa fraksi minyak nafta berpotensi untuk dapat digunakan sebagai bahan bakar cair.

### ***Senyawa Naftalena***

Senyawa naftalena pada fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  128 yang ditunjukkan pada Gambar 4.23. Identifikasi terhadap keberadaan senyawa naftalena dilakukan berdasarkan puncak-puncak pada spektrum massa dengan fragmen ion pada  $m/z$  102 dan 128 sebagai puncak dasar sekaligus ion molekul. Spektrum massa senyawa naftalena ditunjukkan pada Gambar 4.24.

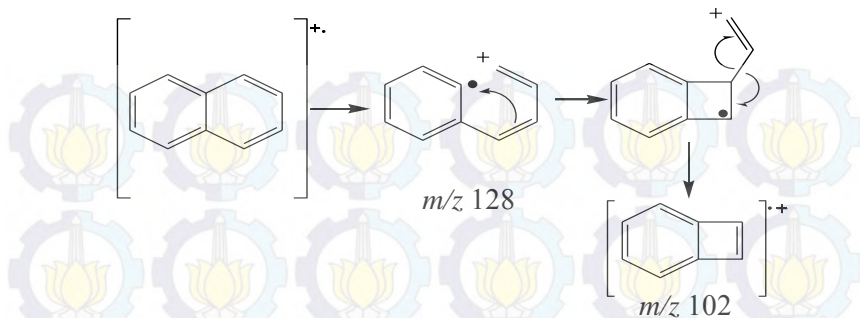


Gambar 4.23 Fragmentogram  $m/z$  128 senyawa naftalena fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Program temperatur oven 50 °C (ditahan 5 menit), 50-300 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit.



Gambar 4.24 Spektrum massa senyawa naftalena fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan

Elusidasi spektrum massa pada Gambar 4.22 mengidentifikasi adanya puncak pada fragmen ion  $m/z$  102 dan 128 sebagai puncak dasar serta ion molekuler (Anyakora, 2005). Fragmen ion pada  $m/z$  128 yang terdeteksi sebagai ion molekuler menunjukkan adanya tujuh derajat ketidak jenuhan, yang terdiri dari lima ikatan rangkap dan dua buah cincin siklik. Fragmen ion tersebut khas bagi senyawa naftalena, dimana senyawa tersebut sulit mengalami fragmentasi karena strukturnya yang kaku yaitu terdiri dari dua senyawa aromatik (Gambar 4.23). Hal tersebut yang menyebabkan puncak dasar dan ion molekul senyawa berada pada  $m/z$  yang sama. Interpretasi spektrum massa senyawa naftalena,  $C_{10}H_8$  (24) ditunjukkan pada Gambar 4.25.



Gambar 4.25 Fragmentasi Senyawa naftalena

Keberadaan senyawa naftalena dalam fraksi minyak nafta, meningidaksikan bahwa fraksi minyak tersebut berpotensi sebagai bahan bakar. Hal tersebut sesuai dengan pernyataan Horsfield dkk., (1988) bahwa senyawa naftalen dan turunannya banyak ditemukan dalam minyak mentah di cekungan Indonesia seperti *Crude oil* pada Cekungan Arjuna, Jawa Barat. Pada cekungan tersebut ditemukan senyawa naftalen berupa *light hydrocarbon* kompleks ( $C > 10$ ). Keberadaan senyawa ini dalam produk pencairan diperkirakan berasal dari proses degradasi makromolekul batubara atau dapat juga dihasilkan dari proses pencairan batubara yang melibatkan serangkaian reaksi radikal bebas dengan menggunakan bantuan katalis dan pelarut (Korosi, dkk., 1976).

Hasil analisa terhadap senyawa naftalena dalam fraksi nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan, menunjukkan bahwa keberadaan senyawa tersebut berasal dari degradasi makromolekul batubara atau dari proses pencairan batubara yang melibatkan serangkaian reaksi radikal bebas. Keberadaan senyawa ini juga menunjukkan bahwa fraksi minyak ini mendukung potensi untuk dapat digunakan sebagai bahan bakar cair.



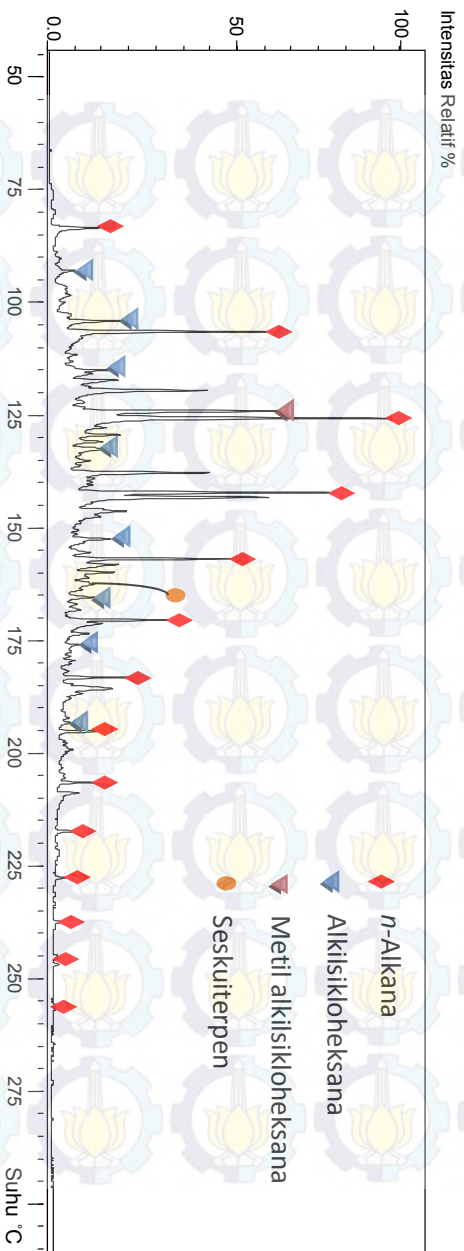
#### 4.4.2 Komposisi Senyawa Hidrokarbon Fraksi Alifatik Minyak *Light Oil* Batubara Bituminus

Hasil analisa KG-SM terhadap fraksi alifatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan ditunjukkan oleh kromatogram total yang disajikan pada Gambar 4.26.

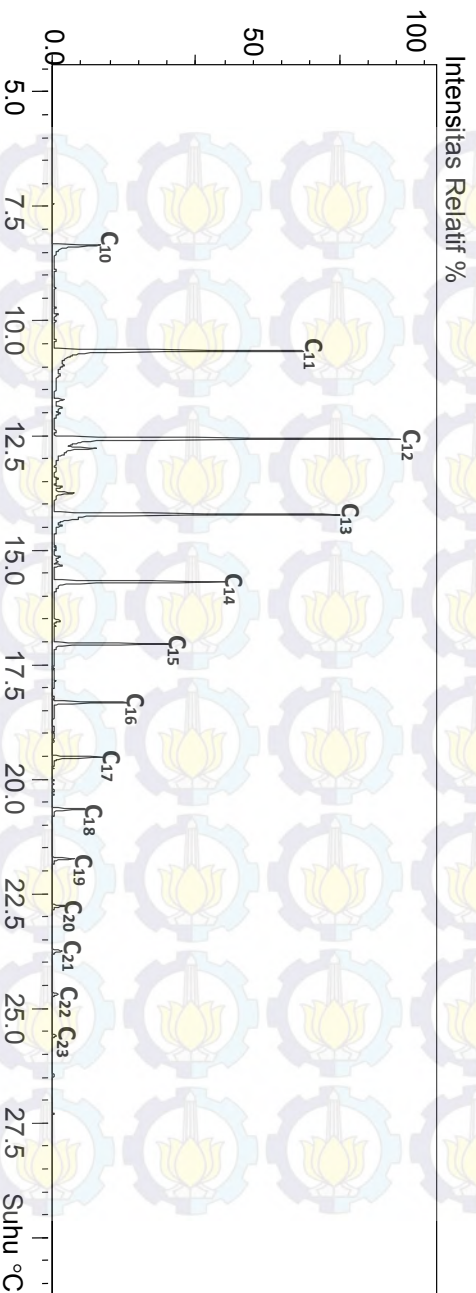
##### *Senyawa n-Alkana*

Kandungan senyawa *n*-alkana pada fraksi alifatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan, diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  57 yang merupakan fragmen khas bagi senyawa *n*-alkana. Fragmen tersebut diekstrak dari kromatogram total yang ditunjukkan pada Gambar 4.26, dan hasilnya ditunjukkan pada Gambar fragmentogram 4.27. Puncak-puncak senyawa *n*-alkana yang terdapat dalam fragmentogram dieksplorasi lebih lanjut untuk proses elusidasi struktur berdasarkan spektrum massanya.

Spektrum massa senyawa *n*-alkana memiliki pola yang khas, yaitu terjadi penurunan intensitas puncak dari fragmen ion  $m/z$  57 secara berkala pada  $m/z$  71, 85, 99 dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan yang menunjukkan lepasnya gugus metilen ( $-\text{CH}_2-$ ) (Silverstein, 1986). Beberapa spektrum massa senyawa *n*-alkana yang lain ditunjukkan pada Gambar 4.28, 4.29 dan 4.30.

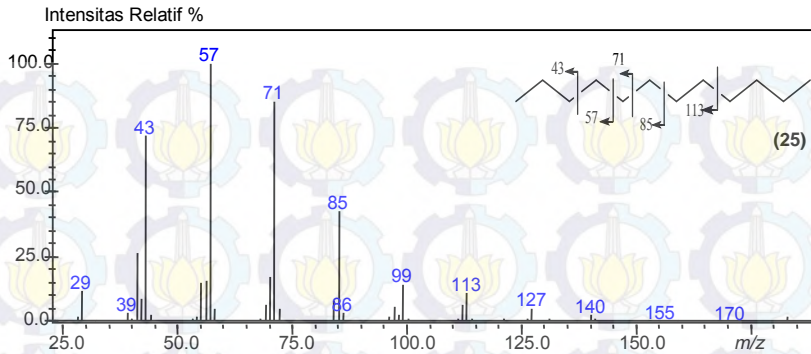


Gambar 4.26 Kromatogram total fraksi hidrokarbon alifatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Program temperatur oven 50 °C (ditahan 5 menit), 50-290 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit.

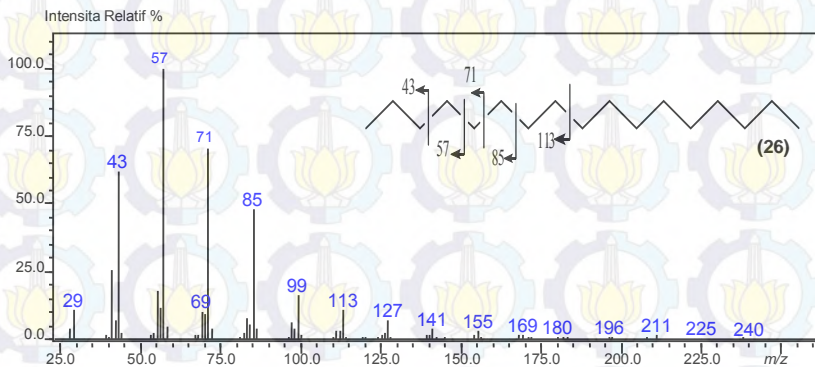


Gambar 4.27 Fragmentogram  $m/z$  57 senyawa *n*-alkan fraksi alifatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Program temperatur oven 50 °C (ditahan 5 menit), 50-300 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit.

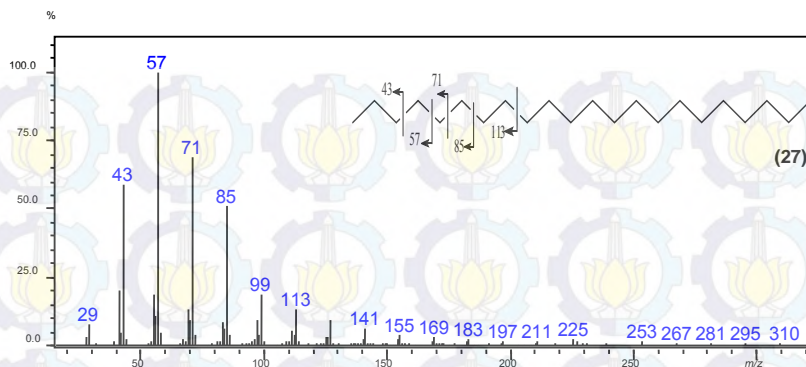




Gambar 4.28 Spektrum massa puncak  $C_{12}$  senyawa  $n$ -alkana fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan.



Gambar 4.29 Spektrum massa puncak  $C_{17}$  senyawa  $n$ -alkana fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan.



Gambar 4.30 Spektrum massa puncak  $\text{C}_{22}$  senyawa  $n$ -alkana fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan.

Elusidasi terhadap spektrum massa Gambar 4.28, 4.29 dan Gambar 4.30 menghasilkan pola yang linier pada  $m/z$  43, 57 (sebagai puncak dasar) kemudian terjadi penurunan intensitas puncak pada  $m/z$  71, 85, 99 dan begitu seterusnya dengan penambahan 14 satuan yang menunjukkan terlepasnya gugus  $(\text{CH}_2)^+$  dan diakhiri dengan penambahan 15 satuan yang disebabkan oleh lepasnya gugus  $(\text{CH}_3)^+$ . Pola fragmen tersebut merupakan pola yang khas untuk fragmen ion senyawa  $n$ -alkana. Teridentifikasinya  $m/z$  57 sebagai puncak dasar merupakan akibat dari lepasnya gugus  $(\text{C}_4\text{H}_9)^+$ . Terdeteksinya  $m/z$  170 pada spektrum massa Gambar 4.28,  $m/z$  240 pada spektrum 27 massa Gambar 4.29 dan  $m/z$  310 pada spektrum massa Gambar 4.30 sebagai ion molekuler menunjukkan tidak adanya ketidakjenuhan. Hal ini menunjukkan bahwa struktur tersebut sesuai untuk senyawa  $n$ -alkana. Berdasarkan hal itu, maka senyawa yang terdeteksi pada spektrum massa Gambar 4.28, 4.29 dan 4.30 secara berturut-turut adalah senyawa  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$  ( $n$ -dodekana) (25),  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$  ( $n$ -heptadekana) (26) dan  $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$  ( $n$ -dokosana) (27).

Elusidasi yang sama pada spektrum massa puncak 12 (Gambar 4.28), 17 (Gambar 4.29) dan 22 (Gambar 4.30) juga dilakukan terhadap puncak 10-23 pada fragmentogram  $m/z$  57 (Gambar 4.27). Hasil elusidasi terhadap puncak-puncak tersebut secara keseluruhan menunjukkan adanya distribusi homolog senyawa  $n$ -alkana fraksi alifatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan pada rentang  $C_{10}$ - $C_{23}$ .

Identifikasi terhadap puncak-puncak pada fragmentogram  $m/z$  57 (Gambar 4.27) menunjukkan bahwa sebaran  $n$ -alkana pada fraksi alifatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan didominasi oleh karbon rantai pendek ( $C < 20$ ) yaitu  $C_{10}$ - $C_{23}$ . Jika dibandingkan dengan penelitian biomarka sebelumnya, diketahui bahwa ekstrak batubara Bituminus, Sumatera Selatan mengandung senyawa biomarka  $n$ -alkana  $C_{11}$ - $C_{33}$  dan didominasi oleh karbon rantai panjang (Soesilowati, 2006). Data tersebut menunjukkan bahwa pada fraksi alifatik minyak *light oil* disusun oleh senyawa  $n$ -alkana rantai pendek yang diperkirakan berasal dari *cracking* senyawa  $n$ -alkana rantai panjang penyusun batubara pada temperatur dan tekanan tinggi selama proses pencairan dapat juga merupakan salah satu produk pirolisa senyawa campuran  $n$ -alkana  $C_1$ - $C_{32}$  (Dong dkk., 1987; Burkle, 2011). Penelitian Manggo (1997) juga menemukan  $n$ -alkana rantai pendek dalam minyak bumi seperti  $n$ -heptana dan  $n$ -oktana yang merupakan hasil *cracking*  $n$ -pentadekana. Hal tersebut mengindikasikan bahwa  $n$ -alkana rantai panjang merupakan prekursor terbentuknya  $n$ -alkana rantai pendek dalam produk pencairan batubara dan minyak bumi melalui proses *cracking* oleh temperatur dan tekanan yang tinggi. Distribusi senyawa  $n$ -alkana pada rentang karbon  $C_{10}$ - $C_{23}$ , menunjukkan bahwa fraksi minyak tersebut berpotensi sebagai bahan bakar solar (Collins, 2007).

Berdasarkan hasil identifikasi dan kajian terhadap senyawa  $n$ -alkana maka dapat disimpulkan bahwa senyawa  $n$ -alkana dalam fraksi minyak nafta produk pencairan batubara

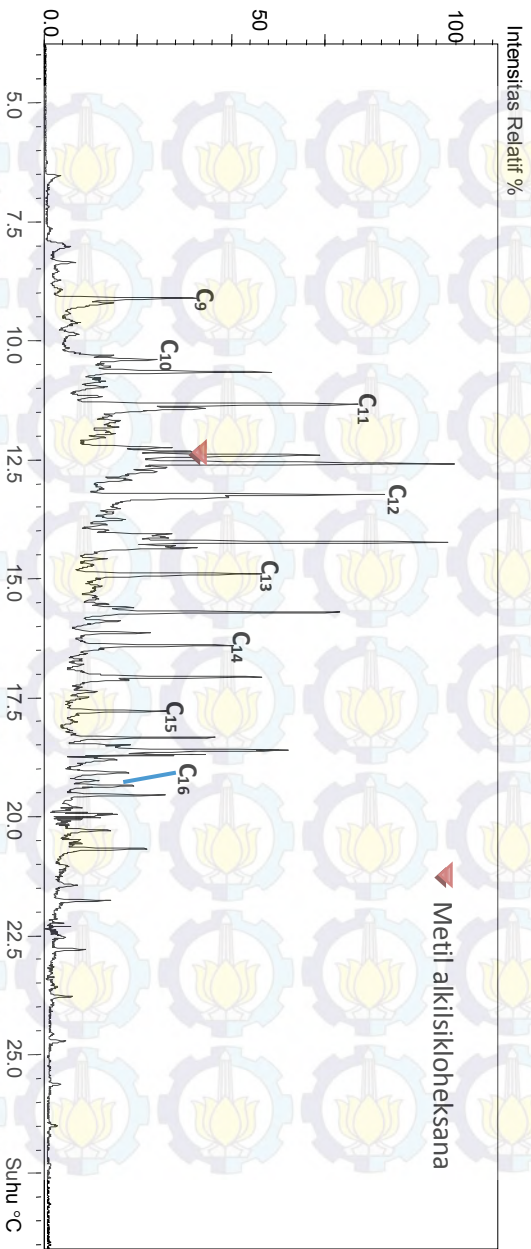


Bituminus, Sumatera Selatan dimungkinkan berasal dari reaksi *thermocracking* *n*-alkana rantai panjang senyawa asal penyusun batubara. Fraksi minyak ini berpotensi digunakan sebagai bahan bakar solar.

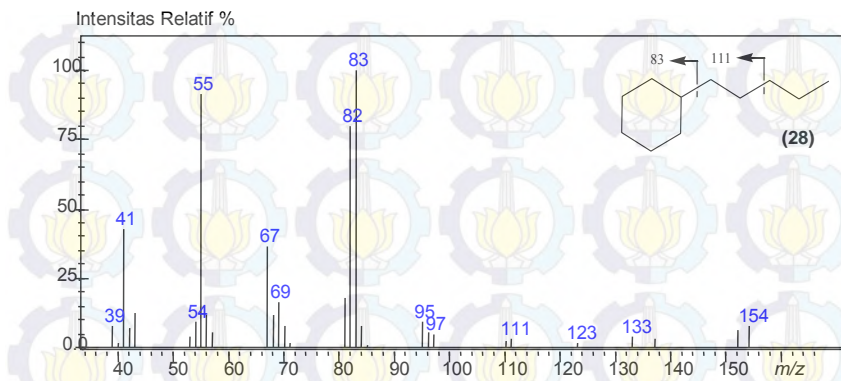
### ***Senyawa Alkil Sikloheksana***

Senyawa alkil sikloheksana pada fraksi alifatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  83 yang ditunjukkan pada Gambar 4.31. Beberapa spektrum massa senyawa alkil sikloheksana ditunjukkan pada Gambar 4.32 dan 4.33.

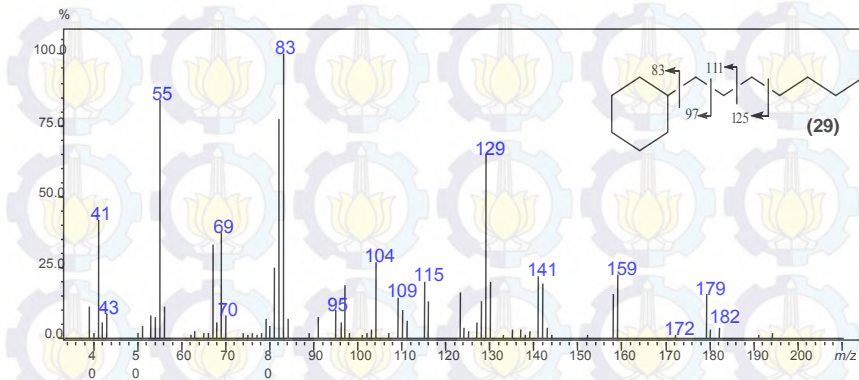
Hasil elusidasi terhadap spektrum massa pada Gambar 4.32 dan Gambar 4.33 mengidentifikasikan adanya puncak pada  $m/z$  55, 69, 83 sebagai puncak dasar serta  $m/z$  97, 111, 125 dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan seiring adanya penambahan gugus metilen ( $\text{CH}_2$ ) yang membentuk pola linier seperti pada senyawa *n*-alkana. Teridentifikasinya puncak dasar pada  $m/z$  83 diakibatkan oleh lepasnya gugus  $(\text{C}_6\text{H}_{11})^+$ , dimana cincin sikloheksana cenderung melepaskan rantai sampingnya pada posisi ikatan- $\alpha$  sehingga muatan positif akan berada pada fragmen cincin siklo (seperti pada Gambar 4.9) (Silverstein, 1986).



Gambar 4.31 Fragmentogram  $m/z$  83 senyawa alkil sikloheksana fraksi alifatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Program temperatur oven 50 °C (ditahan 5 menit), 50-300 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit.



Gambar 4.32 Spektrum massa puncak C<sub>11</sub> senyawa alkil sikloheksana fraksi alifatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan

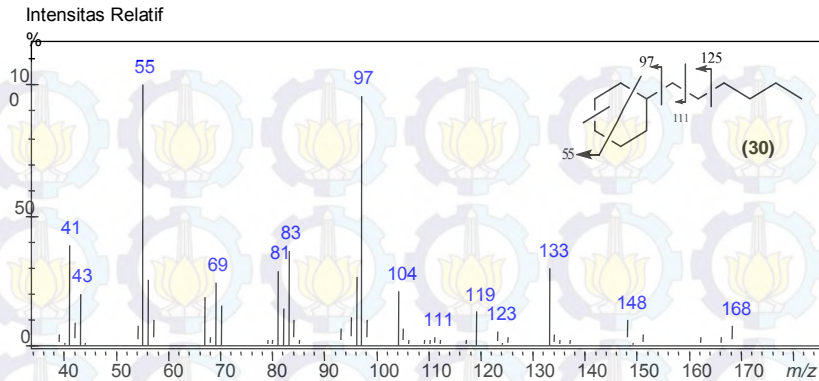


Gambar 4.33 Spektrum massa puncak C<sub>13</sub> senyawa alkil sikloheksana fraksi alifatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan



Terdeteksinya  $m/z$  154 pada spektrum massa Gambar 4.32 dan  $m/z$  182 pada spektrum massa Gambar 4.33 sebagai ion molekuler menunjukkan adanya satu ketidakjenuhan pada struktur tersebut. Teridentifikasinya puncak pada  $m/z$  83 sebagai puncak dasar menunjukkan bahwa ketidakjenuhan pada struktur senyawa ini berasal dari cincin siklik 6, yang sesuai untuk senyawa alkil sikloheksana. Berdasarkan hal itu, senyawa yang terdeteksi pada spektrum massa Gambar 4.32 dan 4.33 secara berturut-turut adalah senyawa  $C_{11}H_{22}$  (pentilsikloheksana) (**28**) dan  $C_{13}H_{26}$  (heptilsikloheksana) (**29**). Elusidasi yang sama juga dilakukan terhadap puncak 9-16 pada fragmentogram  $m/z$  83 (Gambar 4.31). Hasil elusidasi terhadap puncak-puncak tersebut secara keseluruhan menunjukkan adanya distribusi homolog senyawa alkil sikloheksana fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan pada rentang  $C_9$ - $C_{16}$ .

Identifikasi lebih lanjut pada fragmentogram  $m/z$  83 menemukan keberadaan senyawa turunan alkil sikloheksana yang memiliki fragmen ion pada  $m/z$  55 sebagai puncak dasar, 69, 83 dan 97 dan terjadi penambahan 14 satuan akibat adanya penambahan gugus metilen sebagai alkil. Puncak dasar pada  $m/z$  55 terjadi akibat lepasnya gugus  $(C_7H_{13})^+$ , yaitu cincin metil sikloheksana yang terfragmentasi dan bermuatan positif (Silverstein, 1986). Fragmentasi tersebut khas bagi senyawa metil alkil sikloheksana, yang ditunjukkan pada Gambar 4.12. Spektrum massa senyawa metil alkilsikloheksana ditunjukkan pada Gambar 4.34.



Gambar 4.34 Spektrum massa senyawa turunan alkil sikloheksana fraksi alifatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan

Hasil elusidasi terhadap spektrum massa pada Gambar 4.34 mengidentifikasi adanya puncak pada  $m/z$  55 sebagai puncak dasar akibat lepasnya gugus  $(C_7H_{13})^+$  (seperti pada Gambar 4.12) serta 69, 83, 97, 111 dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan seiring adanya penambahan gugus metilen ( $CH_2$ ) yang membentuk pola linier seperti pada senyawa *n*-alkana. Fragmentasi tersebut khas untuk senyawa metil alkilsikloheksana. Terdeteksinya  $m/z$  168 pada spektrum massa Gambar 4.34 sebagai ion molekuler menunjukkan bahwa senyawa tersebut adalah  $C_{12}H_{24}$  (metil-pentilsikloheksana) (30).

Senyawa alkilsikloheksana seperti metilsikloheksana merupakan komponen utama dalam fraksi hidrokarbon alifatik pada minyak mentah, sedimen batubara dan minyak produk hasil pencairan batubara (Kissin, 1990). Keberadaan senyawa alkil sikloheksana dan turunannya dalam fraksi alifatik minyak *light oil* menunjukkan bahwa produk pencairan tersebut berpotensi sebagai bahan bakar cair. Seperti halnya pada penelitian Gao (2008), yang menemukan senyawa alisiklik hidrokarbon seperti

alkilsikloheksan dan metilalkilsikloheksan dalam fraksi minyak *light oil* dari produk pencairan batubara bituminous Shenhua Shangwan. Hal tersebut diperkuat oleh pernyataan Collins (2007), yang menyatakan bahwa kandungan senyawa alkil sikloheksana  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{15}$  merupakan penyusun bahan bakar solar.

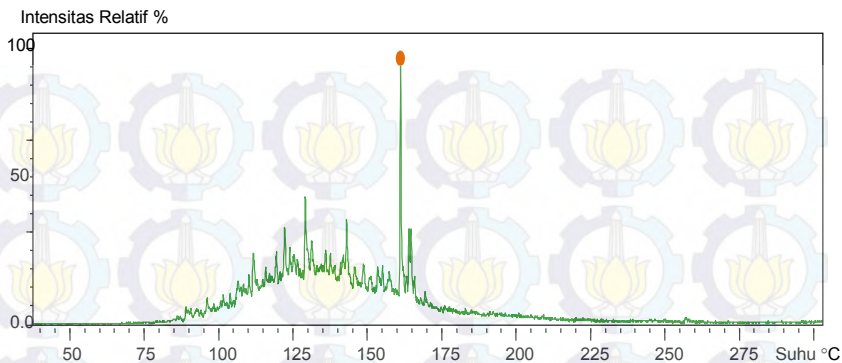
Identifikasi dan kajian terhadap senyawa alkil sikloheksana maka dapat disimpulkan bahwa sebaran senyawa alkil sikloheksana dan turunannya dalam fraksi alifatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan merupakan kelompok senyawa *naphthene* yang umum ditemukan dalam bahan bakar cair dan fraksi minyak ini berpotensi digunakan sebagai bahan bakar solar.

### ***Senyawa Seskuiterpene***

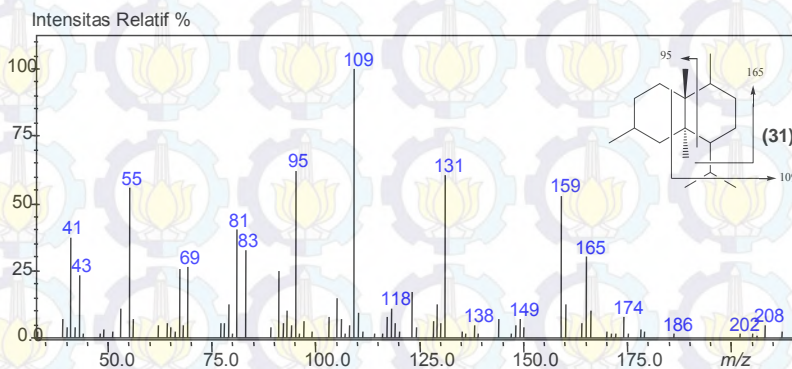
Senyawa seskuiterpene pada fraksi alifatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  109 yang ditunjukkan pada Gambar 4.35. Identifikasi terhadap keberadaan senyawa seskuiterpene dilakukan berdasarkan puncak-puncak pada spektrum massa dengan fragmen ion pada  $m/z$  95, 109 (puncak dasar), 165 dan 208 (ion molekul). Spektrum massa senyawa seskuiterpene ditunjukkan pada Gambar 4.36.

Elusidasi spektrum massa pada Gambar 4.36 mengidentifikasi adanya puncak pada fragmen ion  $m/z$  95, 109 (puncak dasar), 165 serta 208 sebagai ion molekuler. Pola fragmentasi tersebut merupakan fragmen ion yang khas bagi senyawa trans kadinana. Teridentifikasinya fragmen ion pada  $m/z$  109 sebagai puncak dasar diakibatkan oleh lepasnya gugus  $(C_9H_{17})^+$ . Fragmen ion  $m/z$  208 yang terdeteksi sebagai ion molekuler menunjukkan adanya dua derajat ketidak jenuhan. Hal tersebut sesuai dengan struktur senyawa kadinana yang memiliki dua buah cincin siklik. Interpretasi spektrum tersebut merupakan senyawa transkadinana  $C_{15}H_{28}$  (**31**) yang tergolong dalam senyawa bisiklik seskuiterpene.





Gambar 4.35 Fragmentogram  $m/z$  109 senyawa seskuiterpena fraksi alifatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Program temperatur oven 50 °C (ditahan 5 menit), 50-300 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit.



Gambar 4.36 Spektrum massa senyawa seskuiterpena fraksi alifatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan

Keberadaan senyawa trans kadinana dalam fraksi alifatik minyak *light oil* sama halnya dengan senyawa trans kadinana dalam minyak mentah dan sedimen Asia Tenggara, sebagai produk katalitik dari C<sub>15</sub> atas reaksi pirolisa resin pada tanaman dammar yang mengindikasikan bahwa fraksi minyak tersebut berpotensi sebagai bahan bakar (van Aarsen, 1990).

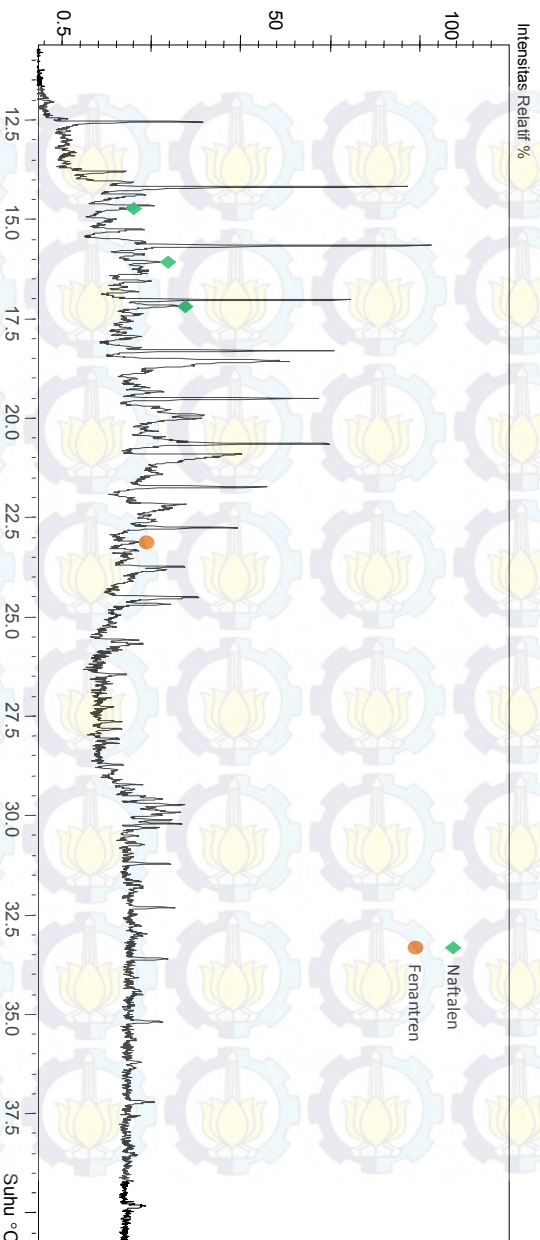
Hasil identifikasi dan kajian terhadap senyawa trans kadinana dalam fraksi alifatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan menunjukkan bahwa keberadaan senyawa tersebut berasal dari senyawa awal pembentuk batubara dan memberikan informasi bahwa fraksi minyak ini memiliki potensi untuk dapat digunakan sebagai bahan bakar cair.

#### **4.4.3 Komposisi Senyawa Hidrokarbon Fraksi Aromatik Minyak *Light Oil* Batubara Bituminus**

Hasil analisa KG-SM terhadap fraksi aromatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan ditunjukkan oleh kromatogram total yang disajikan pada Gambar 4.37.

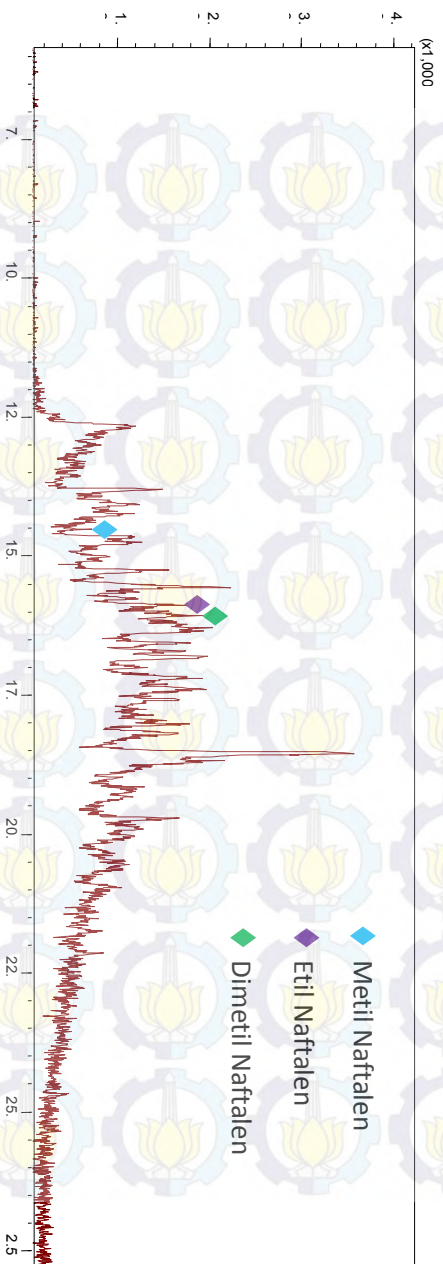
##### ***Senyawa Naftalena***

Senyawa naftalena pada fraksi aromatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan diidentifikasi berdasarkan fragmentogram *m/z* 128 yang ditunjukkan pada Gambar 4.38. Identifikasi keberadaan senyawa naftalena dan turunannya dilakukan berdasarkan fragmen khas *m/z* 128 terhadap puncak-puncak pada spektrum massa.



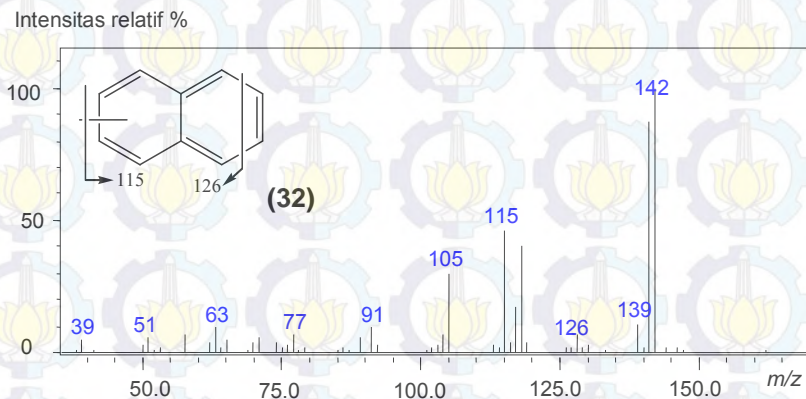
**Gambar 4.37** Kromatogram total fraksi hidrokarbon aromatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Program temperatur oven 50 °C (ditanah 5 menit), 50-290 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit.





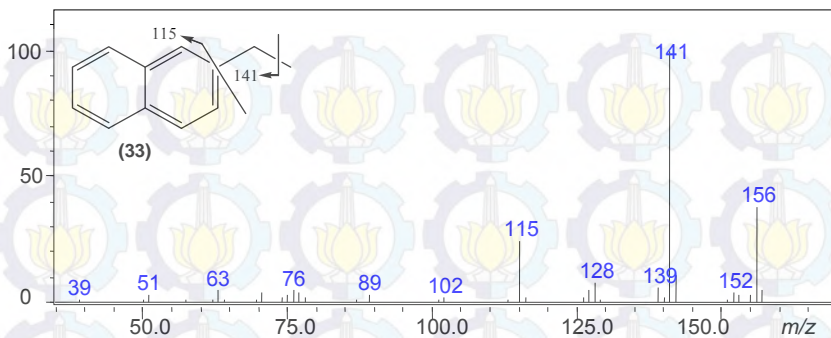
Gambar 4.38 Fragmentogram  $m/z$  128 senyawa naftalena fraksi aromatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Program temperatur oven 50 °C (ditahan 5 menit), 50-300 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit.

Identifikasi terhadap fragmentogram  $m/z$  128 (Gambar 4.38) menunjukkan adanya senyawa turunan naftalena dalam fraksi aromatik minyak *light oil*. Hal tersebut diidentifikasi dari spektrum massa yang memiliki fragmen ion pada  $m/z$  142 sebagai puncak dasar dan ion molekuler yang menunjukkan fragmen khas senyawa metil naftalen. Identifikasi lain juga ditemukan spektrum massa dengan fragmen ion pada  $m/z$  141 sebagai puncak dasar yang menunjukkan fragmen khas bagi senyawa etil naftalena serta fragmen ion pada  $m/z$  156 sebagai puncak dasar dan ion molekuler yang menunjukkan fragmen khas bagi senyawa dimetil naftalen (Willliams dkk., 1995). Beberapa spektrum massa senyawa turunan naftalena ditunjukkan pada Gambar 4.39, 4.40 dan Gambar 4.41.



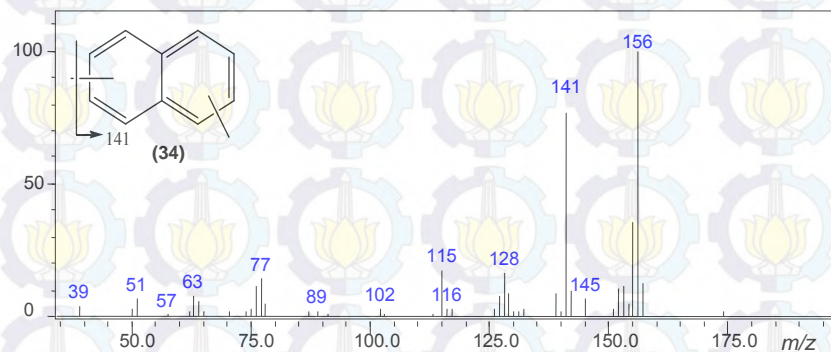
Gambar 4.39 Spektrum massa senyawa turunan naftalena fraksi aromatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan

Intensitas relatif %



Gambar 4.40 Spektrum massa senyawa turunan naftalena fraksi aromatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan

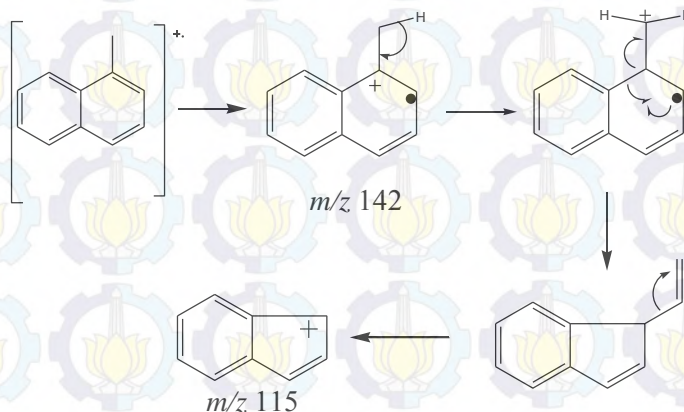
Intensitas relatif %



Gambar 4.41 Spektrum massa senyawa turunan naftalena fraksi aromatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan

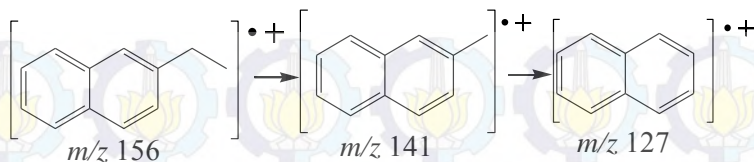


Elusidasi struktur terhadap spektrum massa pada Gambar 4.39 menunjukkan adanya puncak pada fragmen ion  $m/z$  115, 127 dan 142 sebagai puncak dasar serta ion molekuler. Fragmen ion pada  $m/z$  115 terdeteksi akibat lepasnya gugus  $(C_7H_7)^+$ . Pola fragmentasi tersebut merupakan fragmen ion yang khas bagi senyawa metil naftalena (Williams dkk., 1995). Interpretasi spektrum massa pada Gambar 4.39 menunjukkan bahwa senyawa tersebut adalah metil naftalena,  $C_{11}H_{10}$  (**32**). Fragmentasi dari senyawa metil naftalena ditunjukkan pada Gambar 4.42.



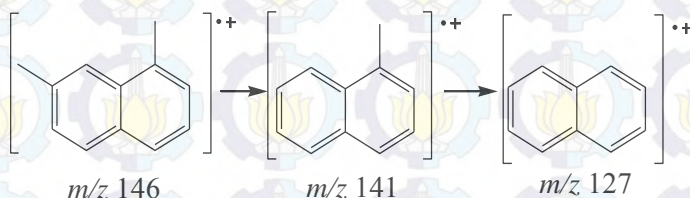
Gambar 4.42 Fragmentasi Senyawa metil naftalena

Elusidasi pada fragmentogram  $m/z$  128 menemukan keberadaan senyawa turunan naftalena lainnya. Senyawa tersebut memiliki fragmen ion pada  $m/z$  115, 127, 141 sebagai puncak dasar dan 156 sebagai ion molekul. Pola fragmentasi tersebut merupakan fragmen yang khas bagi senyawa etil naftalena, terbentuknya puncak pada  $m/z$  141 disebabkan lepasnya gugus  $(C_{11}H_9)^+$  (Williams dkk., 1995). Interpretasi spektrum massa pada Gambar 4.40 menunjukkan bahwa senyawa tersebut adalah etil naftalena,  $C_{12}H_{12}$  (**33**). Fragmentasi dari senyawa etil naftalena ditunjukkan pada Gambar 4.43.



Gambar 4.43 Fragmentasi Senyawa etil naftalena

Identifikasi terhadap fragmentogram  $m/z \ 128$  juga menemukan senyawa turunan naftalen lainnya yang memiliki fragmen ion pada  $m/z \ 115$ ,  $127$ ,  $141$  dan  $156$  sebagai puncak dasar sekaligus ion molekul. Teridentifikasinya puncak pada  $m/z \ 127$  merupakan akibat lepasnya gugus  $(\text{C}_{10}\text{H}_7)^+$ . Pola fragmentasi tersebut merupakan fragmen ion yang khas bagi senyawa dimetil naftalena (Williams dkk., 1995). Interpretasi spektrum massa pada Gambar 4.41 menunjukkan bahwa senyawa tersebut adalah dimetil naftalena,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$  (**34**). Fragmentasi dari senyawa dimetil naftalena ditunjukkan pada Gambar 4.44.



Gambar 4.44 Fragmentasi Senyawa metil naftalena

Teridentifikasinya senyawa turunan naftalena khususnya senyawa metil naftalena dalam fraksi aromatik minyak *light oil* mengindikasikan bahwa fraksi minyak tersebut berpotensi sebagai bahan bakar solar sebab senyawa naftalen dan turunannya secara umum juga ditemukan dalam bahan bakar solar (Tancel dkk., 1996). Informasi ini memperkuat data-data sebelumnya bahwa minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus,

Sumatera Selatan berpotensi besar sebagai bahan bakar solar. Keberadaan senyawa turunan nafatalena dalam minyak *light oil* diperkirakan berasal dari hasil degradasi makromolekul batubara atau dapat juga dihasilkan dari proses pencairan batubara yang melibatkan serangkaian reaksi radikal bebas dengan menggunakan bantuan katalis dan pelarut (Korosi, dkk., 1976).

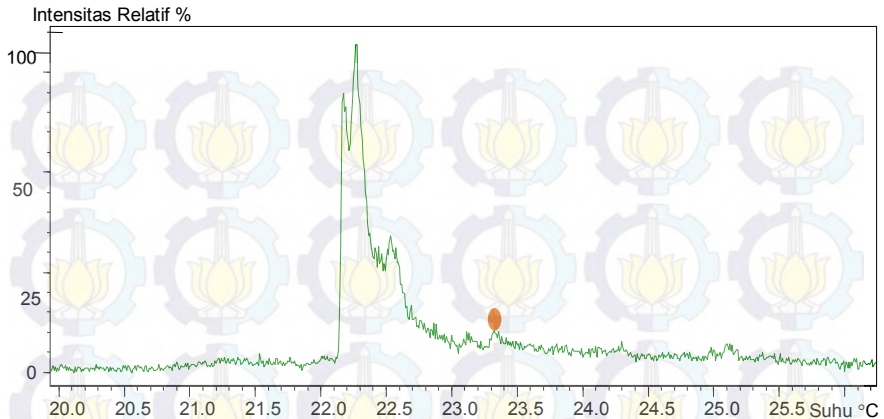
Hasil identifikasi dan kajian terhadap senyawa naftalena dalam fraksi aromatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan menunjukkan bahwa fraksi minyak tersebut berpotensi sebagai bahan bakar solar. Keberadaan senyawa tersebut diperkirakan berasal dari degradasi makromolekul batubara atau dari proses pencairan batubara yang melibatkan serangkaian reaksi radikal bebas.

### ***Senyawa Fenantrena***

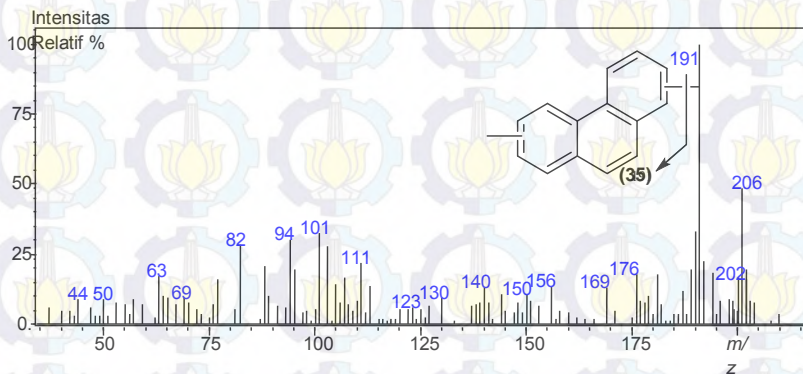
Senyawa fenantrena pada fraksi aromatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  192 yang ditunjukkan pada Gambar 4.45. Identifikasi terhadap keberadaan senyawa fenantrena dilakukan berdasarkan fragmen khas  $m/z$  192 terhadap puncak-puncak pada spektrum massa. Spektrum massa senyawa fenantrena ditunjukkan pada Gambar 4.46.

Elusidasi spektrum massa pada Gambar 4.46 mengidentifikasikan adanya puncak pada fragmen ion  $m/z$  191 sebagai puncak dasar dan 206 sebagai ion molekuler. Teridentifikasinya puncak pada  $m/z$  191 sebagai puncak dasar diakibatkan oleh lepasnya gugus  $(C_{15}H_{11})^+$ . Fragmen ion pada  $m/z$  206 yang terdeteksi sebagai ion molekuler menunjukkan adanya sepuluh derajat ketidak jenuhan yang terdiri dari tujuh ikatan rangkap dan tiga buah cincin siklik. Pola fragmentasi tersebut merupakan fragmen ion yang khas bagi senyawa fenantrena yang sulit mengalami fragmentasi karena strukturnya yang kaku yaitu terdiri dari tiga senyawa aromatik. Interpretasi spektrum massa tersebut merupakan senyawa etil fenantrena,  $C_{16}H_{14}$  (35).





Gambar 4.45 Fragmentogram  $m/z$  192 senyawa fenantrena fraksi aromatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Program temperatur oven 50 °C (ditahan 5 menit), 50-300 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit.



Gambar 4.46 Spektrum massa senyawa fenantrena fraksi aromatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan

Keberadaan senyawa fenantrena dalam fraksi aromatik minyak *light oil*, diperkirakan berasal dari senyawa steran. Steran mempunyai stabilitas termal yang rendah sehingga selama proses pencairan berlangsung, cincin D pada sterana terputus dan mengalami aromatisasi menghasilkan senyawa fenantrena dan turunannya (Mango, 1989). Senyawa fenantrena dan turunannya juga diperkirakan terbentuk akibat proses pencairan batubara yang mengakibatkan terjadinya reaksi radikal bebas. Selama reaksi pencairan batubara berlangsung, pelarut berperan memecah ikatan dalam batubara atau membuka cincin molekul hidroaromatik dan mempercepat dealkilasi dari campuran alil aromatik (Vernom, 1980; Malhorta dan Mcmillen, 1993). Pernyataan tersebut didukung oleh penelitian Soesilawati (2006) yang menemukan keberadaan senyawa steran dalam biomarka batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Komponen pada bahan bakar bensin, jet dan solar merupakan campuran kompleks yang terdiri dari senyawa hidrokarbon paraffin, olefin, *naphthene* dan aromatik. Senyawa aromatik dalam bahan bakar cair dapat berupa turunan senyawa mono-, di- dan tri-sikloaromatik (Dooley, dkk., 2010). Hal tersebut diperkuat dengan pernyataan Tancel dkk. (1995), bahwa keberadaan senyawa turunan fenantrena dalam bahan bakar cair sintetis menunjukkan kalau minyak tersebut berpotensi sebagai bahan bakar solar.

Hasil identifikasi dan kajian terhadap senyawa naftalena dalam fraksi aromatik minyak *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan menunjukkan bahwa senyawa tersebut diperkirakan berasal dari aromatisasi steran selama proses pencairan. Keberadaan senyawa ini juga menunjukkan bahwa fraksi minyak *light oil* memiliki potensi untuk dapat digunakan sebagai bahan bakar solar.

#### 4.5 Korelasi antara Produk Pencairan dengan Biomarka Batubara Bituminus, Sumatera Selatan

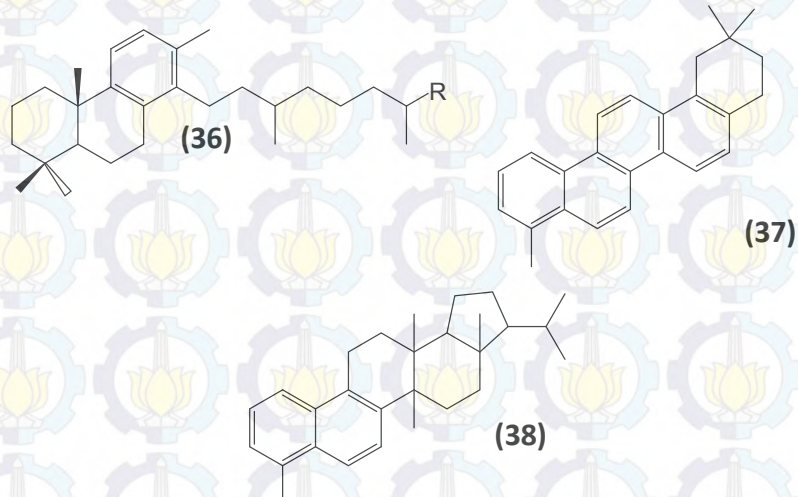
Proses pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan dilakukan dalam *autoclave* 1L pada temperatur 450°C dan tekanan 12 MPa selama 60 menit dengan katalis limonit SH. Produk pencairan yang dihasilkan terdiri dari lima fraksi yang dipisahkan berdasarkan perbedaan titik didihnya masing-masing, yaitu nafta, *light oil*, *middle oil*, *heavy oil*, dan CLB. Nafta adalah fraksi minyak teringan, *heavy oil* adalah fraksi minyak terberat dan CLB adalah residu yang dihasilkan dari pencairan batubara. Fraksi nafta, *light oil* dan *middle oil* merupakan fraksi minyak yang berpotensi untuk menjadi bahan bakar cair sintetik hasil pencairan batubara. Fraksi minyak *middle oil* merupakan fraksi mayor yang dihasilkan dari proses pencairan yaitu 64.22 gram (85.62% w/w) sedangkan nafta dan *light oil* sebesar 2.03 gram (2.71% w/w) dan 10.44 gram (13.92% w/w) secara berturut-turut.

Analisa lebih lanjut terhadap komposisi senyawa dalam fraksi minyak nafta dan *light oil* ditujukan untuk melihat peluang produk pencairan sebagai bahan bakar alternatif pengganti minyak bumi. Hasil analisa terhadap fraksi minyak nafta produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan menunjukkan bahwa kandungan senyawa penyusun fraksi minyak tersebut terdiri dari senyawa *n*-alkana ( $C_9$ - $C_{13}$ ), alkil sikloheksana ( $C_8$ - $C_{12}$ ), metil alkilsikloheksana ( $C_9$ - $C_{12}$ ), transkadinan (**19**), alkil benzena ( $C_8$ - $C_{10}$ ), metil alkilbenzena ( $C_{10}$ - $C_{11}$ ), dimetil-etilbenzena (**23**) dan naftalena (**24**). Komposisi senyawa penyusun fraksi minyak *light oil* terdiri dari fraksi alifatik yang mengandung senyawa *n*-alkana ( $C_{10}$ - $C_{23}$ ), alkil sikloheksana ( $C_9$ - $C_{16}$ ), metil-pentilsikloheksana (**30**) dan transkadinan (**31**), serta fraksi aromatik yang mengandung senyawa metil-naftalena (**32**), etil-naftalena (**33**), dimetil-naftalena (**34**) dan etil-fenantrena (**35**).

Karakter geokimia biomarka batubara Bituminus, Sumatera Selatan menggambarkan bahwa komposisi senyawa penyusun batubara terdiri dari fraksi alifatik yang mengandung *n*-



alkana ( $C_{11}$ - $C_{33}$ ), isoprenoid, seskuiterpenoid, triterpenoid, dan senyawa sterana. Fraksi aromatik mengandung senyawa podokarpatriena (**36**), turunan senyawa pisenana (**37**) dan turunan senyawa diaroarboran (**38**). Teridentifikasi senyawa *n*-alkana yang didominasi oleh karbon ganjil atas karbon genap dan adanya senyawa homolog hopana  $C_{29}$ - $C_{33}$  pada konfigurasi  $\alpha\beta$  menunjukkan bahwa batubara Bituminus, Sumatera Selatan adalah batubara muda. Rasio Pr/Ph yang mencapai 3.53 yang dilengkapi data keberadaan turunan senyawa pisenana dan diaroarborana memberikan informasi bahwa batubara tersebut terendapkan dalam kondisi oksik. Hasil analisa biomarka menunjukkan bahwa masukan bahan organik batubara Bituminus, Sumatera Selatan diperkirakan berasal dari tanaman tingkat tinggi. Hal tersebut diperkuat oleh hasil identifikasi yang menemukan senyawa *n*-alkana dengan  $C_{25}$  sebagai puncak maksimum, senyawa terpenoid, dan sterana (Soesilowati, 2006).



Korelasi senyawa-senyawa yang terkandung dalam produk pencairan dengan biomarka batubara Bituminus, Sumatera Selatan menunjukkan bahwa senyawa-senyawa biomarka dalam ekstrak batubara berpotensi menjadi senyawa prekursor terbentuknya komponen penyusun bahan bakar dari proses pencairan. Proses pencairan batubara yang melibatkan temperatur dan tekanan hidrogen tinggi mengakibatkan terjadinya degradasi terhadap senyawa biomarka dan komponen senyawa-senyawa penyusun batubara lainnya sehingga dihasilkan senyawa-senyawa yang lebih sederhana pada produk pencairan batubara.

Hasil degradasi pada produk pencairan batubara ditunjukkan melalui keberadaan senyawa *n*-alkana rantai pendek  $C_{10}$ - $C_{12}$  dalam fraksi minyak nafta dan  $C_{11}$ - $C_{14}$  dalam fraksi minyak *light oil*. Senyawa-senyawa karbon rantai pendek tersebut diperkirakan berasal dari senyawa prekursor *n*-alkana rantai panjang dalam ekstrak batubara Bituminus, Sumatera Selatan. Senyawa alkil sikloheksana dalam produk pencairan berasal dari senyawa *n*-alkana rantai panjang, isoprenoid, diterpenoid, triterpenoid dan senyawa sterana. Senyawa diaroarboran, pisenan dan podokarpatriena yang terdapat dalam ekstrak batubara diperkirakan menjadi prekursor terbentuknya senyawa naftalena, fenantrena dan turunannya.

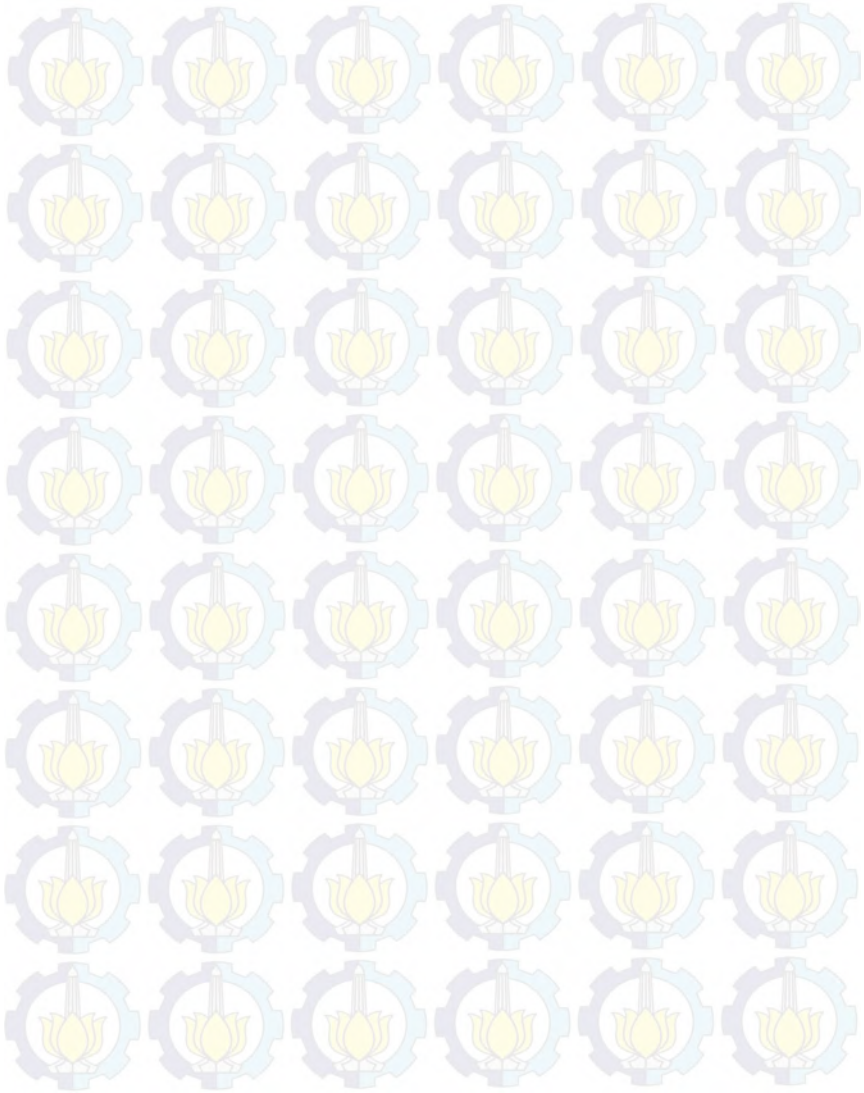
Efisiensi pemanfaatan batubara dapat dilihat dari nilai kalori produk pemanfaatannya. Hasil analisa kalori batubara Bituminus, Sumatera Selatan sebesar 6400.58 Kkal/g sedangkan nilai kalori produk pencairan batubara yang terdiri dari fraksi LO, MO dan HO secara berturut-turut adalah  $50,54 \times 10^3$  Kkal/g,  $52,44 \times 10^3$  Kkal/g,  $27,8 \times 10^3$  Kkal/g. Nilai rata-rata kalori produk pencairan batubara sebesar  $43.59 \times 10^3$  Kkal/g. Hasil perbandingan menunjukkan bahwa terdapat peningkatan nilai kalori setelah dilakukan proses pencairan. Hal ini menunjukkan bahwa proses pencairan batubara dapat meningkatkan efektifitas pemanfaatan batubara.

Tinjauan berdasarkan senyawa penyusun pada fraksi minyak nafta dan *light oil* produk pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan menunjukkan bahwa fraksi nafta batubara mempunyai karakter yang sama dengan bahan bakar minyak tanah sedangkan fraksi *light oil* memiliki mempunyai karakter yang sama dengan bahan bakar solar sehingga berpotensi untuk dijadikan sebagai bahan bakar alternatif (Collins, 2007).





***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***



## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1 Kesimpulan

Proses pencairan 75 gram batubara Bituminus, Sumatera Selatan menghasilkan produk pencairan batubara sebesar 74.94 gram (99.92% w/w) dan produk yang tak terukur sebesar 0.06 gram (0.08% w/w). Destilasi produk pencairan memberikan 45.63 gram (60.85% w/w), yang terdiri dari fraksi nafta 2.03 gram (2.71% w/w), *Light Oil* 10.44 gram (13.92% w/w), *Middle Oil* 64.22 gram (85.62% w/w) dan fraksi *Heavy Oil* -42.15 gram (-56.2% w/w) serta produk gas yang meliputi CO+CO<sub>2</sub> dan C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sebesar 11.09 gram (14.79% w/w).

Analisa fraksi nafta produk pencairan batubara Bituminus Sumatera Selatan menggunakan KG-SM menyimpulkan bahwa komposisinya terdiri atas senyawa *n*-alkana (C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>), alkil sikloheksana (C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>), metil alkilsikloheksana (C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>), transkadinan, alkil benzena (C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>), metil alkilbenzena (C<sub>10</sub>-C<sub>11</sub>), dimetil-etilbenzena dan naftalena. Fraksi *light oil* terdiri dari senyawa *n*-alkana (C<sub>10</sub>-C<sub>23</sub>), alkil sikloheksana (C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub>), metil-pentilsikloheksana dan transkadinan serta fraksi aromatik yang mengandung senyawa metil-naftalena, etil-naftalena, dimetil-naftalena dan etil-fenantrena. Senyawa-senyawa yang dihasilkan tersebut memberikan gambaran bahwa fraksi nafta batubara Bituminus Sumatera Selatan mempunyai karakter yang sama dengan bahan bakar yang didistilasi dari minyak mentah. Produk pencairan ini berpotensi untuk dijadikan sebagai bahan bakar alternatif pengganti kerosin dan fraksi *light oil* batubara Bituminus Sumatera Selatan mempunyai potensi untuk dijadikan sebagai bahan bakar pengganti solar. Korelasi senyawa-senyawa yang terkandung dalam produk pencairan dengan biomarka batubara Bituminus, Sumatera Selatan menunjukkan bahwa senyawa-senyawa biomarka dalam ekstrak batubara berpotensi menjadi senyawa prekursor terbentuknya komponen penyusun bahan bakar dari proses pencairan.

## 5.2 Saran

Saran yang perlu dilakukan pada penelitian selanjutnya agar diperoleh produk yang optimal adalah:

1. Optimasi kondisi pencairan sehingga dapat diperoleh produk pencairan dengan jumlah yang maksimal dan kualitas yang baik untuk fraksi tertentu yang diinginkan.
2. Untuk melengkapi data karakter pencairan batubara Bituminus, Sumatera Selatan maka perlu adanya analisa terhadap seluruh fraksi produk pencairan yang dihasilkan.



## DAFTAR PUSTAKA

van Aarssen, B.G.K., Cox H.C., Hoogendoorn, P. dan De Leeuw, J.W., 1990.

A Cadinene Biopolymer Present in Fossil and Extant Dammar Resins as Source for Cadinanes and Bicadinanes in Crude Oils from Southeast Asia, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 3021-3031.

Anyakora, C., Ogbeche, A., Palmer, P., Coker, H., Ukpo, G., Ogah, C., 2005.

GC/MS Analysis of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Sediment Samples from The Niger Delta Region, *Chemosphere*, **60**, 990-997.

Bakar N. A., Tay K. S., Omar N. Y. M. J., Abas M. R. B. and Simoneit B. R. T., 2011.

The geochemistry of aliphatic and polar organic tracers in sediments from Lake Bera, Malaysia. *Applied Geochemistry* **26**, 1433-1445.

Belkin, E.H., Tewalt, S.J., Hower, J.C., Stucker, J.D. and O'Keefe, J.M.K., 2009.

Geochemistry and Petrology of Selected Coal Samples from Sumatera, Kalimantan, Sulawesi, and Papua, Indonesia, *Coal Geology*, **77**, 260-268.

Boediono, 2007.

**Produksi Minyak Mutlak Harus Ditingkatkan**, <URL: <http://perpustakaan.bappenas.go.id/lontar/file?file=digital/kliping/Produksi%20minyak%20mutlak.pdf>>.

Collins, C., 2007.

Implementing Phytoremediation of Petroleum Hydrocarbons, *Methods in Biotechnology*, **23**, 99-108. Humana Press. ISBN 1588295419.

Cook, A.C., 1982.

*The origin and petrology of Organic matter in coals, oil shale and petroleum source rocks*, The University of Wollongong, Wollongong, N.S.W 106 pp.

- Davis, R.C., Noon, S.W., dan Harrington, J., 2007  
The Petroleum Potential of Tertiary Coals from Western Indonesia: Relationship to Mire Type and Sequence Stratigraphic Setting, *International Journal of Coal Geology*, **70**, 35-52.
- Dong, J.Z., Katoh, T., Itoh, H. dan Ouchi, K., 1987.  
Origin of Alkenes in Coal Extract and Liquefaction Product, *Fuel*, **66**, 1336-1346.
- Dong, J.Z., Vorkink, W.P. dan Lee, M.I., 1993.  
Origin of Long Chain Alkylcyclohexanes and alkylbenzenes in a Coal-bed Wax, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 837-849.
- Dooley, S., Won, S. H., Chaos, M., Heyne, J., Ju, Y., Dryer, F. L., Kumar, K., Sung, C., Wang, H., Oehlschlaeger, M. A., Santoro, R. J. dan Litzinger, T. A., 2010.  
A Jet Fuel Surrogate Formulated by Real Fuel Properties, *Combustion and Flame*, **15**, 2333-2339.
- Dudley B., 2012.  
Energy in 2011-disruptions and continuity, *BP Statistical Review of World Energy*.
- Dwiantoro, M., Notosiswoyo, S., Anggayana, K. dan Widayat, A. H., 2013.  
Paleoenvironmental Interpretation Based on Lithotype and Macerals Variation from Ritan's Lignite, Upper Kutai Basin, East Kalimantan, *Procedia Earth and planetary Science*, **6**, 155-162.
- Gao, Z., Liu, L., Zhu, X. dan Li, W., 2008.  
The Composition Analysis of Coal-derived Light Oil, *Journal of Science & Engineering*, **14**(1), 136-139.
- Girriana, M., 2012.  
**Percepatan Pembangunan Industri Gas Bumi**, *Badan Perencanaan Pembangunan Nasional*, Laporan Akhir Kajian Badan Perencanaan Pembangunan Nasional.

Herod, A.A., Hellenbrand, R., Xu, B., Zang, S. dan Kandiyoti, R., 1995.

Alkanes and Solvent Dimers in Successive Extract Fractions Released from Coal During Liquefaction in a Flowing-solvent Reactor, *Fuel*, **74**, 1739-1752.

Hirano, K., 2000.

Outline of NEDOL Coal Liquefaction Process Development Pilot Plant Program. *Fuel Processing Technology*, **62**, 109-118.

Horsfield, B., Yordy, K.L., dan Crelling, J.C., 1988.

Determining the Petroleum Generating Potential of Coal Using Organic Geochemistry and Organic Petrology, *Organic Geochemistry*, **13**, 121-129.

Huo, Y., Zeng, F. and Wang, G., 1998.

An organic petrological research on Rock Eval pyrolysis parameters of coal from the Jurrasic in Sangtanghu Basin, Xianjiang, Northwest China, *International Journal of Coal Geology*, **34**, 801 – 806.

Jauhary, M., 2007.

*Potency of Coal Liquefaction Industry*, Beyond Petroleum, Jakarta.

Jones, D. W., Pakdel, H., Bartle, K. D., 1982.

Cyclic alkanes as geochemical markers in coal liquefaction products, *Fuel*, **61**, 44-52.

Kenig, F., 2000.

C<sub>16</sub>-C<sub>29</sub> Series of Monomethylalkanes in The Pyrolysis Products of a Halocene Microbial Mat, *Organic Geochemistry*, **31**, 237-379.

Killops, S.D. dan Killops, V.J., 1993.

*An Introduction to Organic Geochemistry*. Longman Scientific & Technical, New York.

Kissin, Y., V., 1990.

Acyclic Components in Dewaxed Heavy Distillates, *Fuel*, **59**, 1283-1291.



Kissin, Y.V., 1993.

Catagenesis of light acyclic isoprenoid in petroleum. *Organic Geochemistry*, **20**, 1077-1090.

Korosi, A., Woebcke, H.N. dan Virk, P.S., 1976.

Pyrolysis of a hydrogenated Coal Liquid, *Energy Fuels*, **21**, 190-197.

Kouzu, M., Saegusa H., Hayashi T., Nishibayashi T., Kobayashi M., Itoh H., Hattori H., 2000.

Effect of Solvent Hydrotreatment on Product Yield in The Coal Liquefaction Process, *Fuel Processing Technology*, **68**, 237-254.

Maholtra, R. dan McMillen, D.F., 1993.

Relevance of Cleavage of Strong Bonds in Coal Liquefaction, *Energy & Fuel*, **12**, 897-904.

Mango, F.D., 1997.

The light hydrocarbon in petroleum: a critical review, *Organic Geochemistry*, **26**, 417-440.

Nugroho H., 2006.

Tinjauan Terhadap Infrastruktur Transportasi Batubara Kalimantan. BAPPENAS, Edisi 03/th XI. Jakarta.

Pavia, D., 2009.

Introduction to Spectroscopy, Western Washington University, Washington.

Pereira, R.C.C. and Pasa, V.M.D., 2006.

Effect of Mono-Olefins and Diolefins on the Stability of Automotive Gasoline, *Fuel*, **85**, 1860-1865.

Rouessac, F and Rouessac, A., 2007.

Modern Instrumentation Methods and Techniques, John Wiley & Sons, Ltd., England.

Shinn J.H., 1984.

From coal to single stage and two-stage products: a reactive model of coal structure, *Fuel*, **63**, 1187-96.

- Singh P. K., Singh M.P., Singh A. K., Arora M., 2010.  
Petrographic Characteristics of Coal from The Lati Formation, Tarakan Basin, East Kalimantan, Indonesia. *Coal Geology*, **81**, 109-116.
- Silverstein, R. M. dan Webster, F. X., 1986.  
*Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Sixth Edition, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Soesilowati, M., 2006.  
*Karakterisasi Biomarka Batubara Bituminous Sumatera Selatan*, Skripsi, Jurusan Kimia Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam ITS Surabaya.
- Speight, J.G., 1991.  
*The Chemistry and Technology of Petroleum*, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Strachan, M. G., Alexander, R., Kagi, R. I., 1989.  
A comparison of selected biological marker compounds in some natural and synthetic liquid fuels, *Fuel*, **68**, 641-647.
- Susilawati, R., Ward, C. R., 2006.  
Metamorphism of mineral matter in coal from the Bukit Asam deposit, South Sumatra, Indonesia., *Elsevier*, 171-195
- Tancell, P.J., Rhead, M.M., Pemberton, R.D., dan Braven, J., 1996.  
Diessel Combution of an Alkylated Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, *Fuel*, **75**, 717-723.
- Tissot, P.B. dan Welte, H.D., 1984.  
*Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag, Berlin.
- Tissue, B. M., 2013.  
Basic of analytical chemistry and chemical equilibria, John Wiley & Sons. Inc. Canada.

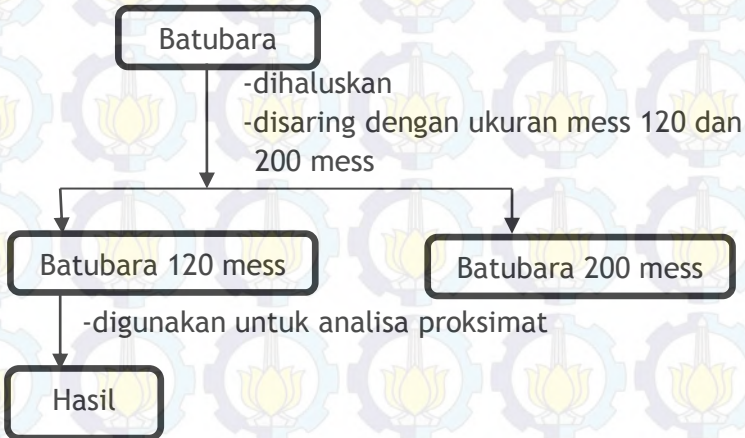
- Tuo, J., Wang, X., Chen, J. dan Simoneit, B. R. T., 2003.  
Aliphatic and diterpenoid hydrocarbons and their individual carbon isotope compositions in coals from the Liohe Basin, China. *Organic Geochemistry*, **34**, 1615-1625.
- Vernom, L.W., 1980.  
Free Radical Chemistry of Coal Liquefaction Rule of Molecular Hydrogen, *Fuel*, **59**.
- Walker, R., Mastalerz, M., 2004.  
Functional Group and Individual Maceral Chemistry of High Volatile Bituminous Coals from Southern Indiana : Controls on Coking. *International Journal of Coal Geology*, **58**, 181–191.
- Wicks, R., 2005.  
Sumber Daya Batubara, *Tinjauan Lengkap Mengenai Batubara*, World Coal Institute.
- Widodo. S., Bechtel, A., Anggayana, K., Puttmann, W., 2009.  
Reconstruction of Floral Changes During Deposition of The Miocene Embalut Coal from Kutai Basin, Mahakam Delta, East Kalimantan, Indonesia by Use of Aromatic Hydrocarbon Composition and Stable Carbon Isotope Ratios of Organic Matter. *Organic Geochemistry*, **40**, 206 - 218.
- Williams, J., Dolcater, D., Torkelson, B., Winters, J., 1995.  
Anomolous Concentration of Alkylaromatics and Alkylparaffins in West Texas and Michigan Crude Oils, *Organic Geochemistry*, **13**, 47-59.
- Yoshida, T., Tokuhashi, K., dan Meekawa, Y., 1985.  
Liquefaction Reaction of Coal I. Depolymerization of Coal by Cleavage of Ether and Methylene Bridge, *Fuel*, **64**, 890-901.
- Zhou, P.Z, Marano, J.J. dan Winschel, R.A., 1992.  
Stategic considerations of coal liquid refining, *American Chemical Society. Division of fuel Chemistry Preprint*, **37**, 1847-1854.



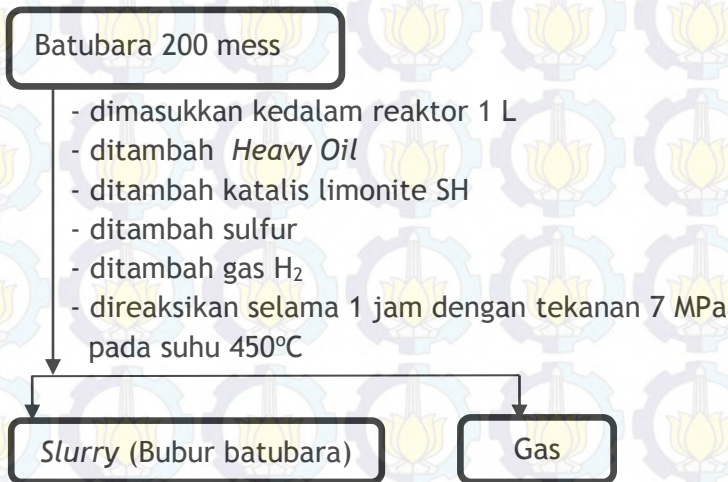
## LAMPIRAN A

### DIAGRAM SKEMATIK PENELITIAN

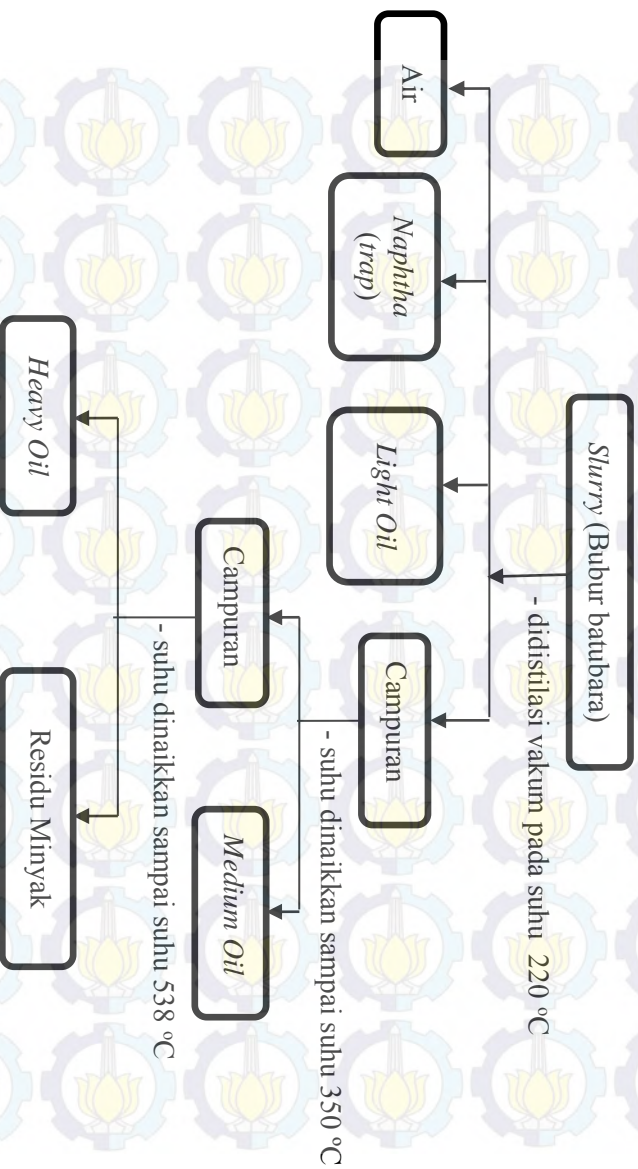
#### A. Persiapan Proses Pencairan



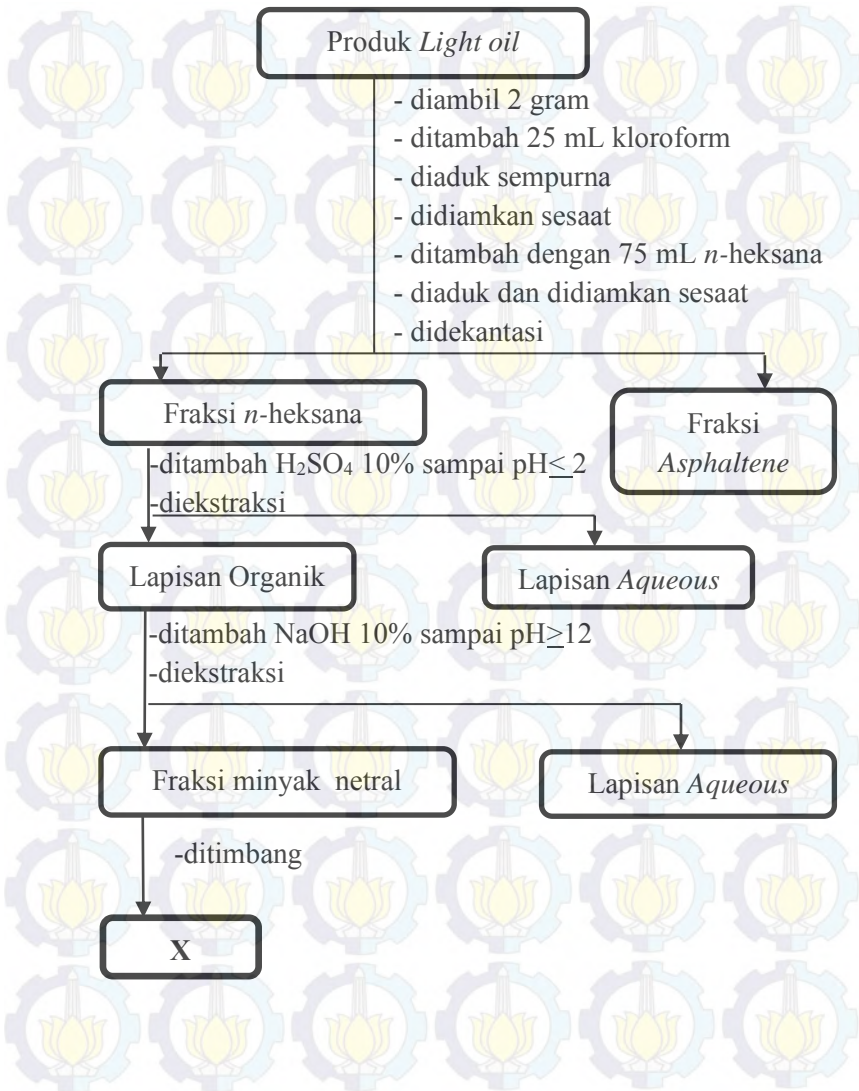
#### B. Pencairan Batubara



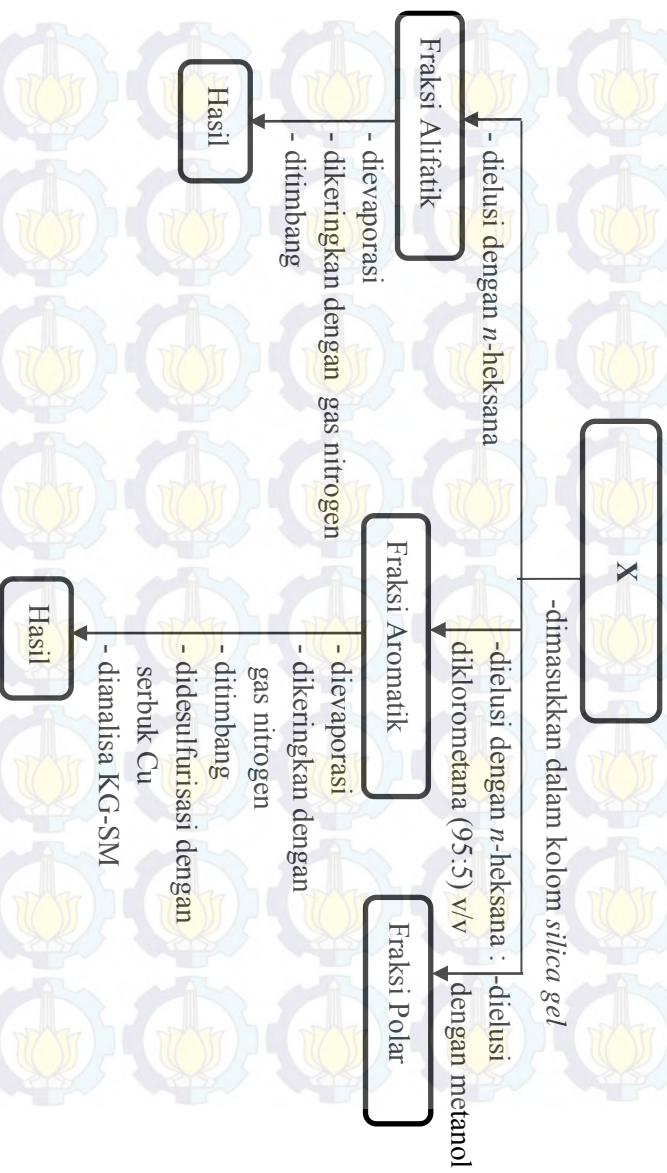
## B. Fraksinasi Produk Pencairan Batubara



### C. Ekstraksi Produk *Light Oil*







**LAMPIRAN B**  
**PERHITUNGAN PRODUK PENCAIRAN**  
**BATUBARA BITUMINUS, SUMATRA SELATAN**

**1. Perhitungan konsumsi gas H<sub>2</sub> dalam proses pencairan**

Data	Kondisi Gas Meter		Hasil
	Awal	Akhir	
Temperatur( °C)	29.8	29.5	29.650
Kecepatan Aliran (L)	1842.930	1949.290	106.360
Volume Gas dalam Reaktor (L)			0.837
Kandungan Gas H <sub>2</sub> dalam AC (NL)			96.755

$$\begin{aligned}
 \text{Umpan Hidrogen} &= \frac{\text{kecepatan aliran} \times 273}{273 + \text{temperatur ruang}} + \text{volume gas dalam reaktor} \\
 &= \frac{106.360 \times 273}{273 + 29.650} + 0.837 \\
 &= \frac{29036.28}{302.65} + 0.837 \\
 &= 95.94 + 0.837 \\
 &= 96.777 \text{ NL}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Massa gas hidrogen} &= \frac{\text{hidrogen feed} \times \text{BM H}_2}{22.4} \\
 &= \frac{96.777 \times 2.0158}{22.4} \\
 &= 8.71 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

$$\% \text{ H}_2 \text{ dalam berat daf} = \frac{\text{massa H}_2}{\text{massa daf}} \times 100\%$$

$$= \frac{8.71}{67.65} \times 100\%$$

$$= 12.87\%$$

### Gas hasil analisa GC

Tipe Gas	Data dalam GC (% vol)	Prosentase (%Vol)	Volume (NL)	Berat (g)
H <sub>2</sub>	77.441	82.20%	49.825	4.484
CO	0.626	0.66%	0.403	0.504
CO <sub>2</sub>	0.530	0.56%	0.341	0.669
CH <sub>4</sub>	10.404	11.04%	6.694	4.794
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	n.d	0.00%	0.000	0.000
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.898	3.08%	1.865	2.503
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.595	1.69%	1.026	2.020
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.091	0.10%	0.059	0.152
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.268	0.28%	0.173	0.448
H <sub>2</sub> S	0.356	0.38%	0.229	0.348
Total	94.209	100.00%	60.613	15.922

Konsumsi gas H<sub>2</sub> = umpan H<sub>2</sub>- H<sub>2</sub> pada GC

$$= 8.71 - 4.484$$

$$= 4.226 \text{ gram}$$

Produk gas dari batubara

$$= \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{C}_1 + \text{C}_2 + \text{C}_3 + \text{C}_4$$

$$= 0.504 + 0.669 + 4.794 + 0 + 2.503 + 2.020 + 0.152 + 0.448$$

$$= 11.09 \text{ gram}$$



### Produk gas total hasil pencairan

Type Gas	Berat (g)	% berat daf
CO	0.504	0.74
CO <sub>2</sub>	0.669	0.99
CH <sub>4</sub>	4.794	7.09
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.000	0.00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.503	3.7
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.020	2.98
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.152	0.22
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.448	0.66
Daf	67.65	

$$\% \text{daf CO} = \frac{0.504}{67.65} \times 100\%$$

$$= 0.74 \% \text{w/w daf}$$

Harga % daf untuk gas CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> dan n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> dihitung dengan cara yang sama.

## 2. Jumlah batubara, pelarut, katalis dan belerang yang digunakan sebagai umpan dalam proses pencairan Batubara Bituminous Sumatra Selatan

### a. Batubara

	Abu	H <sub>2</sub> O	Belerang	Daf
Kons (%w)	1.59	8.21	40.49	90.20
Berat (g)	1.19	6.16	30.37	67.65
Umpan	105.37 gram			

$$\begin{aligned}
 \text{Berat abu} &= \%W \times \text{umpan} \\
 &= 1.59\% \times 105.37 \\
 &= 1.19 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

Berat H<sub>2</sub>O, belerang dan daf dihitung dengan cara yang sama.

### b. Pelarut heavy oil

	H <sub>2</sub> O	LO	MO	HO	CLB
Kons (%W)	0.00	0.66	14.85	79.43	0.00
Berat (g)	0.00	0.93	20.90	111.77	0.00
Umpan	133.6 gram				

### c. CLB

	CLB (org)	Abu	Fe dalam CLB
Kons (%W)	80.45	19.55	0.00
Berat (g)	0.00	0.00	0.00
Umpan	0.00 gram		

## d. Komposisi Katalis

- Sebelum reaksi

	<b>Pelarut</b>	<b>Padatan</b>	<b>FeOOH (s)</b>	<b>Fe</b>	<b>S</b>
Kons (%W)	69.98	30.02	0.00	46.96	0.00
Berat (g)	4.42	1.90	0.00	0.89	0.82
Limonit SH (umpan <i>slurry</i> )	6.32 gram				
Belerang	0.82				

Pelarut dalam katalis

	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>LO</b>	<b>MO</b>	<b>HO</b>	<b>BTM</b>
Kons (%W)	0.00	0.66	14.85	79.43	0.00
Berat (g)	0.00	0.03	0.66	3.51	0.00

- Setelah reaksi

	<b>FeS</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub>S</b>	<b>Lainnya</b>
Berat (g)	1.4	0.57	0.33	3.30



Jumlah umpan yang dimasukkan dalam autoclave 1L adalah:

Komposisi	Umpan (g)					
	Batubara Bituminus	Pelarut HO	Katalis Limonit SH	Belerang	Gas H <sub>2</sub>	Total Umpan (g)
H <sub>2</sub> O	6.16		0.57			6.73
Abu	1.19					1.19
Dafc	67.65					67.65
LO		0.93	0.03			0.96
MO		20.90	0.66			21.56
HO		111.77	3.51			115.28
CLB		0.000	0.00			0.00
Fe			0.89			0.89
<b>Total (g)</b>	<b>75.00</b>	<b>133.6</b>	<b>5.66</b>	<b>0.82</b>	<b>4.226</b>	<b>219.306</b>

Berat umpan awal selain batubara (a)

= pelarut + katalis + belerang + gas H<sub>2</sub>

= 133.6 + 5.66 + 0.82 + 4.226

= 144.306 gram

Berat umpan selain batubara yang membentuk gas (b)

= belerang + gas H<sub>2</sub>

= 0.348 + 4.484

= 4.832 gram

Berat slurry total setelah tes

= umpan total – gas total

= 219.306 – 11.09

= 208.216 gram (secara teoritis)

Berat slurry selain batubara = berat (a) – berat (b)

= 144.306 – 4.832

= 139.474 gram

Produk cair (*slurry*) terukur = 203.90 gram (eksperimen)

Produk cair (*slurry*) tertampung = 180.8 gram

$$\begin{aligned}\% \text{ Rendemen} &= \frac{\text{berat slurry eksperimen}}{\text{berat slurry teoritis}} \times 100\% \\ &= \frac{203.90}{208.216} \times 100\% \\ &= 97.92\%\end{aligned}$$

Berat produk cair (*slurry*) batubara = berat slurry total – berat slurry selain batubara

$$= 203.90 - 139.474$$

$$= 64.426 \text{ gram}$$

### 3. Produk cair hasil distilasi vakum pada tekanan 12 MPa dari total batubara

Produk Fraksinasi	Jumlah	
	Berat (g)	% berat
H <sub>2</sub> O	7.2	3.98
Naptha	1.9	1.05
LO	9.8	5.42
MO	74.3	41.2
HO	63.5	35.12
CLB	24.1	13.33
<b>Total</b>	<b>180.8</b>	<b>100</b>

a. Persen berat hasil distilasi slurry:

$$\%W \text{ H}_2\text{O} = \frac{7.2}{180.8} \times 100\% = 3.98\%$$

Harga persen berat dari naphta, LO, MO, HO dan CLB dihitung dengan cara yang sama.

- b. Berat (w) hasil destilasi slurry dapat dihitung dengan rumus:

Produk fraksinasi =

$$\frac{\% \text{ wt} \times \text{berat slurry total setelah tes secara teoritis}}{100} - \text{total produk dalam umpan}$$

$$\text{- H}_2\text{O} = \frac{3.98 \times 208.216}{100} - 6.73$$

$$= 1.56 \text{ gram}$$

$$\text{- Naptha} = \frac{1.05 \times 208.216}{100} - \left( \frac{1.9}{11.7} \times 0.96 \right)$$

$$= 2.03 \text{ gram}$$

$$\text{- LO} = \frac{5.42 \times 208.216}{100} - \left( \frac{9.8}{11.7} \times 0.96 \right)$$

$$= 10.44 \text{ gram}$$

$$\text{- MO} = \frac{41.2 \times 208.216}{100} - 21.56$$

$$= 64.22 \text{ gram}$$

$$\text{- HO} = \frac{35.12 \times 208.216}{100} - 115.28$$

$$= -42.15 \text{ gram}$$

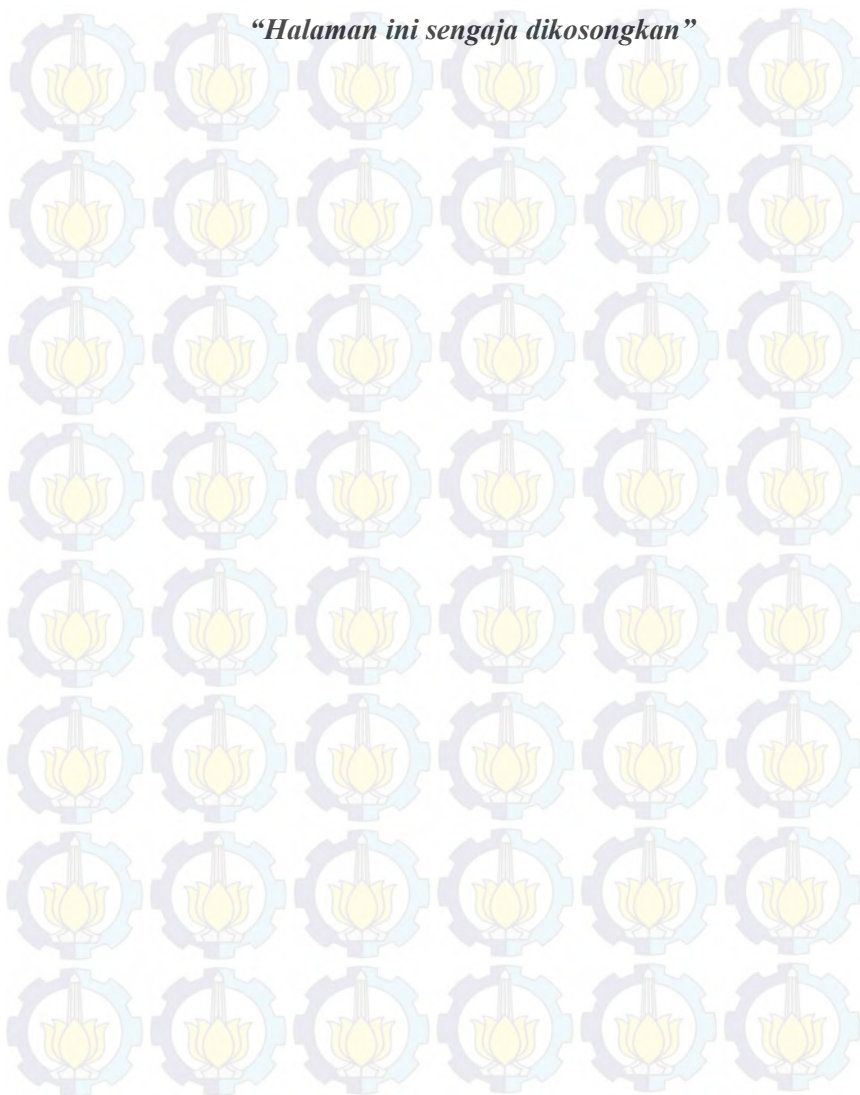


$$- \text{CLB} = \frac{13.33 \times 208.216}{100} - 0.00$$

$$= 27.75 \text{ gram}$$

Produk Pencairan	Berat (g)	% berat
Produk cair:		
a. H <sub>2</sub> O	1.56	2.08
b. Naptha	2.03	2.71
c. LO	10.44	13.92
d. MO	62.24	85.62
e. HO	-42.15	-56.2
f. CLB	27.75	37
<b>Sub Total</b>	<b>63.85</b>	<b>85.14</b>
Produk Gas:		
a. CO+CO <sub>2</sub>	1.17	1.56
b. C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	9.92	13.23
<b>Sub Total</b>	<b>11.09</b>	<b>14.79</b>
<b>Total</b>	<b>70.79</b>	<b>99.92</b>
<b>Berat yang tidak terukur</b>	<b>0.06</b>	<b>0.08</b>
<b>Total sample</b>	<b>75.00</b>	<b>100</b>

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***



## BIODATA PENULIS



Penulis buku dilahirkan dengan nama lengkap Setiya Anggreawan pada tanggal 30 Juni 1990 di Surabaya. Lulus dari SMA Negeri 2 Surabaya, penulis melanjutkan pendidikan tinggi di Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS). Penulis

yang mempunyai hobi di bidang videografi aktif di organisasi jurnalistik kampus. Beberapa prestasi mulai dari tingkat regional hingga nasional pernah diraih, diantaranya Juara 1 lomba SCTV Broadcasting Competition 2013, Juara 1 lomba video Toyota Yaris Goes to Raja Ampat Papua, dan Juara 2 lomba video Air Asia. Prestasi ini juga berhasil dipublikasikan oleh surat kabar JawaPos. Penulis juga pernah memberikan materi editing video kepada guru-guru SMA-sederajat yang diselenggarakan oleh Dinas Pendidikan Provinsi Jawa Timur. Di bidang akademik, penulis pernah meraih gelar juara 2 kompetisi pembuatan karya tulis di Jurusan Kimia FMIPA ITS berjudul “Pemanfaatan Getah Pohon Pisang sebagai zat aditif untuk perawatan rambut”. Penulis dapat dihubungi melalui email [awanganggreawan@gmail.com](mailto:awanganggreawan@gmail.com)